

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ingeniería Química



Estudio de la cinética de adsorción y desorción de Mercurio en sistema batch y su remoción en columnas empacadas con quitosano

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Nery Suguey Olivarez Soza
Rosa Isabel Guevara Mendieta

PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

LicEng. Martha Benavente

Managua, Nicaragua, enero 2016

DEDICATORIA

A Dios por regalarme el don de la vida y sabiduría para culminar mi carrera, a Santo Tomás de Aquino, patrono de los estudiantes y a la Virgen María mi mayor intercesora.

A mi mamá Johanna Sughey Soza Ojeda por su amor reflejado en su constante apoyo y consejos, por ser una mujer que ha trabajado siempre para brindarme una buena educación y poder realizarme profesionalmente y por enseñarme que el mejor arma para luchar en la vida son los estudios.

A mi tío José Armando González Ojeda por ser uno de mis mayores ejemplos a seguir, por su constante motivación, sus consejos y por enseñarme a creer en mí y a luchar por lo que quiero.

A mi familia, maestros y a mis amigos quienes sin su ayuda nunca hubiera podido culminar esta tesis. A todos ellos se los agradezco desde el fondo de mi alma.

Nery Sughey Olivarez Soza

DEDICATORIA

A Dios por el don de la vida y permitirme culminar mis estudios con éxito.

A mis padres por estar siempre conmigo guiándome y apoyándome para ser una persona de bien.

Y a mi hermano por su motivación, confianza y creer siempre en mí.

A todos ellos muchas gracias.

Rosa Isabel Guevara Mendieta

AGRADECIMIENTO

A nuestros padres por brindarnos su incondicional apoyo y motivación para culminar nuestra carrera.

A nuestra tutora, LicEng Martha Benavente por ser nuestra guía y brindarnos sus conocimientos en el transcurso de este trabajo.

Al Lic. César Quintero por su tiempo y colaboración en el desarrollo experimental de este estudio, Al Ing. Arnoldo Hidalgo por proporcionarnos los materiales necesarios para llevar a cabo esta investigación. A la Dirección de Bienestar Estudiantil (DBE) de la Universidad Nacional de Ingeniería, por facilitarnos los recursos económicos para realizar dicha tesis.

A la Empresa CAMANICA, del Grupo PESCANOVA, por proporcionar la materia prima para la realización de este proyecto investigativo.

OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA

El trabajo de diploma **“Estudio de la cinética de adsorción y desorción de Mercurio en sistema batch y su remoción en columnas empacadas con quitosano”**, desarrollado por las Brs. Nery Suguey Olivarez Soza y Rosa Isabel Guevara Mendieta, representa un gran avance en el estudio y aplicación del quitosano en la remoción de metales pesados de agua superficiales y subterráneas.

El problema de la escasez de agua y la contaminación del medio ambiente por vías antropogénicas o naturales ha conducido a investigar la capacidad de adsorción de biomateriales provenientes de desechos industriales, para ser utilizados en sistemas de tratamiento de aguas. Este trabajo de investigación representa una importante contribución ya que permitió obtener información acerca del comportamiento del ion mercurio durante el proceso de adsorción en sistema batch y columnas empacadas. Así también, permitió recabar información relacionada a la regeneración del adsorbente.

Durante la realización de este trabajo e interpretación de los resultados experimentales, las estudiantes Olivarez Soza y Guevara Mendieta demostraron poseer los suficientes conocimientos en ingeniería química, iniciativa, destreza e independencia para cumplir con el objetivo planteado.

Con la presentación de este trabajo las Brs. Nery Suguey Olivarez Soza y Rosa Isabel Guevara Mendieta han demostrado ser meritorias del título de Ingeniero Químico, por cuanto solicito al honorable jurado les concedan el grado de aprobado.

MPhil. Martha Benavente
Tutora del estudio,
Profesora Titular, UNI- FIQ

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la cinética de adsorción de Hg^{2+} y la remoción de este ion metálico de soluciones acuosas utilizando columnas empacadas con quitosano. En el estudio de la cinética de adsorción los factores considerados fueron: la concentración del ión metálico Mercurio (20, 50 y 100 ppb), tamaño de partícula (0.22-0.45 mm), masa de quitosano (2-5 g); mientras en el caso de la remoción del ion utilizando columnas empacadas fueron velocidad de flujo volumétrico de 1.1 ml/s, concentración del ion (2 y 10 ppb) t tamaño de partícula (0.22-0.45 mm).

La obtención de quitosano se realizó en dos etapas: la primera fue la obtención de quitina a nivel de planta piloto mediante el tratamiento químico con NaOH al 10% para desproteínizar, HCl al 1.8N para desmineralizar y NaClO al 0.38% para el blanqueo del producto. La segunda etapa fue la obtención de quitosano a partir de quitina mediante el proceso de desacetilación a nivel de laboratorio con NaOH al 50% a una temperatura de 100°C por 1 hora. El porcentaje de recuperación de quitina en base seca fue de 53% a nivel de planta piloto y de quitosano fue del 35% a nivel de laboratorio, con un grado de desacetilación del 54% y un peso molecular de 1.02×10^6 g/mol.

Para determinar el mecanismo controlante en la cinética de adsorción del ion metálico Hg (II), se evaluaron los datos experimentales con los modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden. El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos para el Hg (II) mostró que la adsorción del ion metálico se ajusta mejor al modelo de Pseudo Segundo Orden, independientemente de la concentración, lo que indica que el mecanismo controlante en la cinética de adsorción del ion metálico Hg (II) es la etapa de adsorción del ion metálico en la superficie del adsorbente.

Para el estudio de adsorción del ión mercurio se utilizó una columna con una altura de 34 cm y un diámetro interno de 2.7 cm, por la cual se pasaron a través de esta columna soluciones de Hg (II) a concentraciones de 2 y 10 mg/L respectivamente. El estudio mostró que el quitosano absorbe mayor cantidad de este ion a concentraciones y volúmenes de soluciones altos, también se demostró que a una menor velocidad de flujo el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato es mayor por lo tanto, la adsorción del ion mercurio es más eficiente.

Por otro lado, los resultados de la desorción demostraron que el NaOH (1M) es un buen eluyente para el Hg, mientras que con el NaCl (1M) los resultados fueron más bajo. En este mismo estudio se analizó la capacidad de reutilización del quitosano, el cual mostró que hubo una buena adsorción y desorción para este ion metálico.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTO	4
OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA.....	5
RESUMEN	6
TABLA DE CONTENIDO	7
LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
I. INTRODUCCIÓN	12
II. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo General	14
2.2 Objetivos Específicos	14
III. MARCO TEÓRICO	15
3.1 Metales Pesados	15
3.2 Mercurio.....	15
3.2.1 Compuestos	17
3.2.2 Principales fuentes de liberación de Mercurio.....	18
3.2.3 Especiación del Mercurio	19
3.2.4 Toxicología.....	20
3.2.5 Impacto ambiental y efectos en la salud.....	20
3.3 Quitina y quitosano.....	22
3.3.1 Características de la quitina	23
3.3.2 Proceso de obtención de la quitina.....	23
3.3.3 Descripción del Proceso de obtención de quitina	24
3.3.4 Obtención de quitosano a partir de la quitina	25
3.4 Cinética de Adsorción.....	26
3.4.1 Ecuación de Pseudo Primer Orden	28
3.4.2 Ecuación de Pseudo Segundo Orden	29
3.5 Cinética de Adsorción de Mercurio en Sistema Batch	29
3.6 Adsorción en Columnas Empacadas.....	30
IV. METODOLOGÍA	31
4.1 Material.....	31

4.1.1	Quitosano	31
4.1.2	Soluciones de Iones Metálicos.....	31
4.1.3	Material y Equipo de Laboratorio	31
4.1.4	Reactivos	32
4.2	Método	32
4.2.1	Obtención de la quitina y del quitosano	32
4.2.2	Determinación del grado de desacetilación del quitosano.....	33
4.2.3	Determinación del peso molecular del quitosano	33
4.2.4	Cinética de adsorción y remoción de mercurio en sistema Batch.....	34
4.2.5	Remoción de Hg en columnas empacadas con quitosano	34
4.2.6	Estudio de desorción y reutilización de Mercurio en sistema Batch.....	35
4.3	Diseño experimental	37
4.3.1	Estudio de la cinética de adsorción de mercurio en quitosano	37
4.3.2	Estudio de adsorción de mercurio en columnas empacadas con quitosano.....	38
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
5.1	Producción de quitina y quitosano.....	39
5.2	Determinación del grado de desacetilación del quitosano	39
5.3	Determinación del peso molecular del quitosano	40
5.4	Cinética de adsorción de mercurio	41
5.4.1	Cinética de adsorción de 20 ppb mercurio en sistema batch	41
5.4.2	Cinética de adsorción de 50 ppb mercurio en sistema batch	43
5.4.3	Cinética de adsorción de 100 ppb mercurio en sistema batch	44
5.5	Remoción de Hg en columnas empacadas con quitosano.....	47
5.6	Estudio de desorción de Mercurio y reutilización de quitosano en sistema Batch.....	49
5.6.1	Estudio de la desorción de Mercurio de quitosano	49
5.6.2	Estudio de la reutilización de quitosano para la adsorción de Mercurio	50
VI.	CONCLUSIONES	52
VII.	RECOMENDACIONES.....	53
V.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
APÉNDICE A	56
APÉNDICE B	64
APÉNDICE C	66
APÉNDICE D	71
ANEXOS	72

LISTA DE TABLAS

No.	Descripción	Página
3.1	Propiedades Químicas del Mercurio.	17
3.2	Ecuaciones de los Modelos de Adsorción de los Iones Metálicos.	27
3.3	Parámetros asociados a la adsorción de mercurio en quitosano.	29
4.1	Lista de Equipos de Laboratorio.	31
4.2	Lista de Materiales de Laboratorio y cristalería.	32
4.3	Lista de Reactivos.	32
4.4	Concentraciones de la solución (ácido acético + cloruro de sodio+ quitosano).	33
4.5	Variables de estudio para la adsorción de Hg (II) en columnas empacadas con quitosano.	35
4.6	Soluciones regenerantes a utilizar para la desorción de Hg (II) en quitosano.	36
4.7	Condiciones operacionales en el diseño experimental para la cinética de adsorción del ión Hg (II) en quitosano.	37
4.8	Diseño experimental de la cinética de adsorción del ión Hg (II) en quitosano.	37
4.9	Factores en el diseño experimental para la adsorción del ión Hg (II) en quitosano.	38
4.10	Diseño experimental de la adsorción del ión Hg (II) en quitosano	38
5.1	Valores de viscosidad intrínseca para determinar el peso molecular del quitosano.	40
5.2	Porcentaje de adsorción y parámetros de los modelos Cinéticos de adsorción del ion mercurio en quitosano con un tamaño de partícula de 0.22-0.45 mm y una velocidad de agitación de 480 rpm.	47
5.3	Resultados de la desorción del ion Hg (II) en quitosano usando diferentes soluciones regenerantes.	50
5.4	Adsorción-Desorción de iones Hg (II) en quitosano usando NaOH (1M) como agente regenerante.	50
5.5	Adsorción-Desorción de iones Hg (II) en quitosano usando NaCl (1M) como agente regenerante.	51

LISTA DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
3.1	Estructura química de la quitina.	24
3.2	Reacción de desacetilación química para la obtención de quitosano a partir de la quitina	25
4.1	Fotos de (a) caparazón de camarón proporcionado por la empresa CAMANICA; (b) quitina y (c) quitosano producidos a nivel de laboratorio.	31
4.2	Equipo experimental para llevar a cabo la adsorción del mercurio usando quitosano como adsorbente	35
5.1	Espectro IR de quitosano obtenido a nivel del laboratorio a partir de quitina extraída del caparazón de camarón	39
5.2	Representación de Huggins para obtener el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$.	40
5.3	Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 20 ppb del ion en 2 g del adsorbente.	42
5.4	Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 20 ppb del ion en 5 g del adsorbente.	42
5.5	Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 50 ppb del ion en 2 g del adsorbente.	43
5.6	Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 50 ppb del ion en 5 g del adsorbente.	43
5.7	Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 100 ppb del ion en 2 g del adsorbente.	44
5.8	Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en	45

- quitosano, a una concentración de 100 ppb del ion en 5 g del adsorbente.
- 5.9 Comparación de los datos experimentales con los resultados del modelo de pseudo segundo orden, aplicando el programa Matlab, para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a diferentes concentraciones y diferente masa del adsorbente. 46
- 5.10 Adsorción del ion metálicos en una columna empacadas con quitosano a una velocidad de flujo de 1.1 ml/s. 48

I. INTRODUCCIÓN

Una de las mayores riquezas de Nicaragua son sus recursos hídricos, originados por la precipitación pluvial que promedia unos 311 Km³ anuales, y cuya generosa disponibilidad nominal para cada uno de los cinco y medio millones de nicaragüenses, es de 531 barriles (de 200 litros cada uno) de agua cada día del año (CIRA/UNAN, 2007). Esta potencial riqueza, desafortunadamente, no se transforma apropiadamente en riqueza social ni económica debido a la degradación de bosques y suelos; así como, la contaminación por agroquímicos, residuales líquidos y sólidos en las diferentes cuencas hídricas del país; estos factores inciden en que se pierda la calidad y cantidad del agua reduciendo aceleradamente las opciones de aplicación de estos recursos al desarrollo nacional.

Dentro de los contaminantes de mayor impacto en los recursos hídricos en Nicaragua están los metales pesados, entre ellos se destaca el mercurio y sus compuestos que han sido utilizados desde la antigüedad hasta hoy en día. A pesar de los efectos negativos que conlleva el uso de este elemento, se sigue empleando en la manufactura de algunos objetos de uso común tales como: Pantallas de cristal líquido, amalgamas en la industria farmacéutica y cosmetología, en la industria química como catalizador, en sensores y dispositivos de control de equipos y otros, en pequeña minería de oro y plata (Matus y Paniagua, 2009). Por esta razón no resulta extraño encontrar mercurio tanto en aguas lixiviadas de rellenos sanitarios como en sitios de deposición de basuras a cielo abierto y en aguas residuales industriales.

Existen muchos métodos de remoción de Mercurio: sofisticados, sencillos, de bajo costo o con tecnologías fáciles de adaptar. Este metal tiene la capacidad de unirse con otros elementos y sustancias químicas constituyendo diferentes sustancias en un mismo medio, como sales solubles e insolubles o acomplejándose con compuestos orgánicos (Ocampo-Barrero, 2012). Por esta característica particular de comportamiento, se hace necesario conocer cuál es la forma o sustancia más representativa, su estado de oxidación y su grado de especiación en determinado medio, en especial en aguas con presencia de sólidos suspendidos, como las aguas residuales o vertimientos con el objetivo de conseguir el éxito en su eliminación total o parcial.

En los últimos años, la quitina y el quitosano así como sus derivados han despertado un gran interés en la población científica, por su gran número de aplicaciones. Por ejemplo, en la industria farmacéutica es utilizada en la elaboración de tabletas (como excipientes), y también es usada en la industria alimenticia y cosmética (Agulló, 2004).

El quitosano es un polímero obtenido a partir de la quitina y se utiliza como adsorbente para remover metales pesados en aguas naturales. La quitina es el polímero más importante después de la celulosa, presente en hongos, exoesqueletos de crustáceos, moluscos e insectos (Agulló, 2004).

En la Facultad de Ingeniería Química se han realizado diferentes trabajos dirigidos al estudio de la remoción de metales pesados con quitosano obtenido a nivel de laboratorio relacionadas con la adsorción de Arsénico en columnas empacadas (Arévalo, 2005) e isothermas de adsorción (Westergren, 2006). Así también, se han realizado estudios con mercurio (Sjoren,

2006), hierro, cobre y zinc en la obtención de isothermas de adsorción en quitosano a diferentes pH (Álvarez, 2007).

En el 2008, Benavente estudió el equilibrio y la cinética de adsorción de metales pesados (Cu, Zn, Hg y As) con quitosano en sistemas batch, a diferentes concentraciones iniciales y diferentes tamaños de partículas. Se determinó que la capacidad de adsorción de los metales en el quitosano sigue la siguiente secuencia $Hg > Cu > Zn > As$. Además, que la cinética de adsorción de los diferentes metales bajo estudio, es mejor descrita bajo el modelo de Pseudo-segundo-orden.

Matus y Paniagua (2010) estudiaron la cinética de adsorción de dos iones metálicos en quitosano. En el que se consideró la concentración inicial del ion metálico, tamaño de partículas del absorbente y la velocidad de agitación en el sistema; con el objetivo de determinar cuáles de estos parámetros incidía más en la adsorción de los iones metálicos.

En el 2012, Palma y Ampié realizaron estudios acerca de la remoción de cobre y zinc de soluciones acuosas usando columnas empacadas con quitosano para determinar el porcentaje de adsorción de los iones y la afinidad de estos con el método empleado.

El mercurio como un elemento tóxico debe ser reducido de todo vertimiento. Adsorbentes como los carbones activados modificados con azufre y quitosano han sido estudiados ampliamente para la remoción de mercurio en aguas preparadas en laboratorio con muy buenos resultados.

En la actualidad, se conocen los efectos causados por la exposición a metales pesados, ejemplo de ello son los diferentes problemas a la salud como daños en el riñón, diferentes tipos de cáncer, retrasos en el desarrollo, en algunos casos hasta la muerte. La relación con niveles elevados de mercurio ha estado asociada con la autoinmunidad, por tanto es de suma importancia remover no solo mercurio sino los diferentes metales pesados que se encuentran en el agua antes de su consumo debido a su alta peligrosidad para la vida humana incluso a bajas concentraciones.

Los niveles de mercurio en el medio ambiente han aumentado considerablemente desde el inicio de la era industrial. El mercurio se encuentra actualmente en diversos medios y alimentos (especialmente el pescado) en todas partes del mundo a niveles que afectan adversamente a los seres humanos y la vida silvestre. La actividad del hombre ha generalizado los casos de exposición, y las prácticas del pasado han dejado un legado de mercurio en vertederos, los desechos de la minería y los emplazamientos, suelos y sedimentos industriales contaminados.

Con el presente estudio se espera obtener suficiente evidencia de la eficacia de adsorción de mercurio al utilizar quitosano bajo diferentes condiciones experimentales; Al comprobar la eficiencia de este trabajo, este proyecto servirá de precedente para su uso en el tratamiento de efluentes industriales con contaminantes inorgánicos. Se espera que esta tecnología resulte ambientalmente amigable, con bajos costos y altamente eficiente. Evidentemente con el consecuente beneficio a la salud de los seres humanos y en general, para el ecosistema.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Estudiar la remoción de mercurio de soluciones acuosas en columnas empacadas con quitosano y analizar la cinética de adsorción del mercurio en quitosano de una solución conteniendo un solo ion.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtener quitina a nivel de planta piloto a partir de desechos de camarón y quitosano a nivel de laboratorio utilizando como base la quitina extraída.
- Determinar el grado de desacetilación por Espectrometría IR y el peso molecular por el método indirecto de viscosidad, del quitosano.
- Evaluar la cinética de adsorción de mercurio en quitosano a diferente masa y concentración del ion metálico, a pH de la solución, velocidad y temperatura constante, utilizando los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.
- Determinar la remoción de mercurio de soluciones acuosas en columnas empacadas con quitosano, a diferentes concentraciones del ion metálico y velocidad de flujo constante.
- Comprobar la reutilización de quitosano para la remoción de mercurio en un sistema batch.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Metales Pesados

A los metales pesados se les considera un grupo de elementos químicos que tienen una densidad relativamente alta y presentan cierta toxicidad para los seres humanos (Wikipedia, 2011).

El término metal pesado siempre suele estar relacionado con la toxicidad que presentan, ya que a concentraciones altas pueden conducir al envenenamiento (Lenntech, 2011a). Entre los metales pesados tóxicos más conocidos se encuentran el mercurio, el plomo, el cadmio y el talio. Aunque, también se suele incluir el arsénico, el selenio y el antimonio (metaloides) los cuales son contaminantes importantes del agua (Manahan, 2007).

3.2 Mercurio

El número atómico del mercurio es 80, a temperatura ambiente es un líquido inodoro. No es buen conductor del calor comparado con otros metales, aunque es buen conductor de la electricidad. Se alea fácilmente con muchos otros metales como el oro o la plata produciendo amalgamas, pero no con el hierro. Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Cuando aumenta su temperatura por encima de los 40°C produce vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire por lo cual este se evapora, creando miles de partículas en vapor ya que estas se enfrían y caen al suelo. Es dañino por inhalación, ingestión y contacto: se trata de un producto muy irritante para la piel, ojos y vías respiratorias. Es incompatible con el ácido nítrico concentrado, el acetileno, el amoníaco, el cloro y los metales (Wikipedia, 2011).

El mercurio se da de manera natural en el medio ambiente y existe en una gran variedad de formas. Al igual que el plomo y el cadmio, el mercurio es un elemento constitutivo de la tierra, un metal pesado. En su forma pura, se lo conoce como mercurio “elemental” o “metálico” (representado también como Hg (0)). Rara vez se le encuentra en su forma pura, como metal líquido; es más común en compuestos y sales inorgánicas. El mercurio puede enlazarse con otros compuestos como mercurio monovalente o divalente (representado como Hg (I) y Hg (II) o Hg^{2+} , respectivamente). A partir del Hg (II) se pueden formar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio.

El mercurio elemental es un metal blanco plateado brillante, en estado líquido a temperatura ambiente, que normalmente se utiliza en termómetros y en algunos interruptores eléctricos. A temperatura ambiente, y si no está encapsulado, el mercurio metálico se evapora parcialmente, formando vapores de mercurio. Los vapores de mercurio son incoloros e inodoros. Cuanta más alta sea la temperatura, más vapores emanarán del mercurio metálico líquido. Algunas personas que han inhalado vapores de mercurio indican haber percibido un sabor metálico en la boca este se extrae como sulfuro de mercurio (mineral de cinabrio). A lo largo de la historia, los yacimientos de cinabrio han sido la fuente mineral para la extracción comercial de mercurio metálico. La forma metálica se refina a partir del mineral de sulfuro de mercurio calentando el mineral a temperaturas superiores a los 540°C. De esta manera se vaporiza el

mercurio contenido en el mineral, y luego se captan y enfrían los vapores para formar el mercurio metálico líquido.

Varias formas de mercurio se dan de manera natural en el medio ambiente. Las formas naturales de mercurio más comunes en el medio ambiente son el mercurio metálico, sulfuro de mercurio, cloruro de mercurio y metilmercurio. Ciertos microorganismos y procesos naturales pueden hacer que el mercurio en el medio ambiente pase de una forma a otra.

El compuesto orgánico de mercurio más común que generan los microorganismos y procesos naturales a partir de otras formas es el metilmercurio. El metilmercurio es particularmente inquietante porque puede acumularse (bioacumulación y biomagnificación) en muchos peces de agua dulce y salada comestibles, así como en mamíferos marinos comestibles, en concentraciones miles de veces mayores que las de las aguas circundantes.

El metilmercurio puede formarse en el medio ambiente por metabolismo microbico (procesos bióticos), por ejemplo, por efecto de ciertas bacterias, así como por procesos químicos que no implican a organismos vivos (procesos abióticos). Sin embargo, se suele considerar que su formación en la naturaleza se debe sobre todo a procesos bióticos (PNUMA, 2005).

En la actualidad no se conocen fuentes antropógenas (generadas por seres humanos) directas de metilmercurio, aunque antiguamente las hubo. Sin embargo, y de forma indirecta, las liberaciones antropógenas contribuyen a los niveles de metilmercurio en el medio ambiente por su transformación a partir de otras formas. Un ejemplo de liberación directa de compuestos orgánicos de mercurio es el caso de envenenamiento por metilmercurio en Minamata en los años 1950, cuando se vertieron en esa bahía subproductos orgánicos de mercurio resultado de la producción industrial de acetaldehído (PNUMA, 2005).

También se conocen casos de envenenamiento en Irak debido a que las semillas de trigo utilizado para preparar pan habían sido tratadas con recubrimiento fitosanitario a base de compuestos inorgánicos de mercurio. Hay, además, investigaciones recientes que demuestran que en los vertederos de desechos urbanos (Lindberg *et al.*, 2001) y las plantas de tratamiento de aguas residuales (Sommar *et al.*, 1999) pueden ocurrir liberaciones directas de metilmercurio, pero no se puede determinar todavía la importancia general de esta fuente (PNUMA, 2005).

Por tratarse de un elemento, el mercurio no se puede descomponer ni degradar en sustancias inofensivas. Durante su ciclo, el mercurio puede cambiar de estado y especie, pero su forma más simple es el mercurio elemental, nocivo para los seres humanos y el medio ambiente. Una vez liberado a partir de los minerales, o depósitos de combustibles fósiles y minerales yacientes en la corteza terrestre, y emitido a la biosfera, el mercurio puede tener una gran movilidad y circular entre la superficie terrestre y la atmósfera. Los suelos superficiales de la tierra, las aguas y los sedimentos de fondo se consideran los principales depósitos biosféricos de mercurio. Las propiedades químicas del mercurio se presentan en la Tabla 3.1 (Lenntech, 2009).

3.2.1 Compuestos

Algunos de los compuestos inorgánicos de mercurio son: sulfuro de mercurio (HgS), óxido de mercurio (HgO) y cloruro de mercurio (HgCl₂). A estos compuestos también se les conoce como sales de mercurio. La mayoría de los compuestos inorgánicos de mercurio son polvos o cristales blancos, excepto el sulfuro de mercurio, que es rojo y se vuelve negro con la exposición a la luz.

Algunas sales de mercurio (como el HgCl₂) son lo bastante volátiles para existir como gas atmosférico. Sin embargo, la solubilidad en agua y reactividad química de estos gases inorgánicos (o divalentes) de mercurio hacen que su deposición de la atmósfera sea mucho más rápida que la del mercurio elemental. Esto significa que la vida atmosférica de los gases de mercurio divalentes es mucho más corta que la del gas de mercurio elemental (Lenntech, 2009).

Tabla 3.1 Propiedades químicas del Mercurio (Lenntech, 2009).

Propiedades	Descripción
Número atómico	80
Valencia	1,2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,9
Radio covalente (Å)	1,49
Radio iónico (Å)	1,10
Radio atómico (Å)	1,57
Configuración electrónica	[Xe]4f145d106s2
Primer potencial de ionización (eV)	10,51
Masa atómica (g/mol)	200,59
Densidad (g/mL)	16,6
Punto de ebullición (°C)	357
Punto de fusión (°C)	-38,4

Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como compuestos “orgánicos” de mercurio u organomercuriales. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio (como el dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio), pero el más conocido de todos es el metilmercurio. Al igual que los compuestos inorgánicos de mercurio, el metilmercurio y el fenilmercurio existen como “sales” (por ejemplo, cloruro de metilmercurio o acetato de fenilmercurio). Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio y fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilmercurio es un líquido incoloro (PNUMA 2005).

Las sales de mercurio más importantes son (Wikipedia, 2011):

- **Fulminato (Hg (CNO)₂):** Usado como detonante. Es muy corrosivo y altamente venenoso.
- **Cloruro de Mercurio (I) o Calomelano (Hg₂Cl₂):** Compuesto blanco, poco soluble en agua. Se ha usado como purgante, antihelmíntico y diurético, y el Cloruro de Mercurio (II),

sublimado corrosivo, empleado como desinfectante. Fue el primer remedio eficaz contra la sífilis.

- **Sulfato de Mercurio o Cinabrio (HgS):** mineral de color rojo púrpura, translúcido, utilizado en instrumental científico, aparatos eléctricos, ortodoncia etc.
- **Timerosal (COO^-Na^+ (C_6H_4) (S-Hg-C₂H₅)):** usado como agente bacteriostático análogo al merthiolate.
- **Mercurio Rojo:** probablemente usado en la fabricación de bombas sucias.

3.2.2 Principales fuentes de liberación de Mercurio

Las emisiones de Mercurio se pueden agrupar en cuatro categorías (PNUMA, 2005):

- Fuentes naturales: liberaciones debidas a la movilización natural del mercurio tal como se encuentra en la corteza terrestre, como la actividad volcánica o la erosión en las rocas;
- Las actuales liberaciones antropógenas (asociadas con la actividad humana) resultantes de la movilización de impurezas de Mercurio en materias primas como los combustibles fósiles en particular el carbón, y en menor medida el gas y el petróleo- y otros minerales extraídos, tratados y reciclados;
- Las actuales liberaciones antropógenas resultantes del uso intencional del Mercurio en productos y procesos durante la fabricación, los derrames, la eliminación o incineración de productos agotados y liberaciones de otro tipo;
- La removilización de liberaciones antropógenas pasadas de Mercurio anteriormente depositado en suelos, sedimentos, masas de agua, vertederos y acumulaciones de desechos o residuos.

Algunos de los procesos antropógenas más importantes que movilizan impurezas de mercurio son la generación de energía y calor a partir del carbón; la producción de cemento; y la minería y otras actividades metalúrgicas que comprenden la extracción y procesamiento de materiales minerales, como la producción de hierro y acero, zinc y oro.

Algunas fuentes importantes de liberaciones antropógenas que se producen a raíz de la extracción y el uso intencional del mercurio comprenden la minería del mercurio; la minería del oro y la plata en pequeña escala; la producción de cloro alcalino; el uso de lámparas fluorescentes, faros de automóviles, manómetros, termostatos, termómetros y otros instrumentos y su rotura accidental; las amalgamas dentales; la fabricación de productos que contienen mercurio; el tratamiento de desechos y la incineración de productos que contienen mercurio; los vertederos y la cremación.

Una gran parte del mercurio presente en estos momentos en la atmósfera es el resultado de muchos años de emisiones antropógenas. Es difícil de calcular el componente natural de la

carga total en la atmósfera, aunque los datos disponibles parecen indicar que las actividades antropógenas han incrementado los niveles de mercurio en la atmósfera en un factor aproximado de tres, las tasas medias de sedimentación en un factor de 1.5 a 3 y la sedimentación en las proximidades de zonas industriales en un factor de 2 a 10.

El mercurio se sigue desprendiendo de los emplazamientos industriales muy contaminados y las operaciones mineras abandonadas. Además, las actividades de ordenación de las tierras, el agua y los recursos, como las prácticas silvícolas y agrícolas, y las inundaciones pueden aumentar la biodisponibilidad de mercurio. Los altos niveles de nutrientes y materias orgánicas en las masas de agua influyen en la metilación y la bioacumulación. Además, las inclemencias frecuentes del tiempo pueden contribuir a que el mercurio se desprenda durante las inundaciones o por erosión del suelo (PNUMA, 2005).

3.2.3 Especiación del Mercurio

A las diversas formas de mercurio existentes (como vapor de mercurio elemental, metilmercurio o cloruro de mercurio) se las conoce como “especies”. Como se ha mencionado, los principales grupos de especies de mercurio son el mercurio elemental, y sus formas orgánicas e inorgánicas. La especiación es el término que se suele usar para representar la distribución de determinada cantidad de mercurio entre diversas especies.

La especiación desempeña un papel importante en la toxicidad y exposición al mercurio de organismos vivos. La especie influye, por ejemplo, en los siguientes aspectos:

- La disponibilidad física que determina la exposición por ejemplo, si el mercurio está muy adherido a materiales absorbentes no puede pasar fácilmente al flujo sanguíneo;
- El transporte dentro del organismo hacia los tejidos en los que tiene efectos tóxicos que pueda atravesar, por ejemplo, la membrana intestinal o la barrera hematoencefálica;
- Su toxicidad (debido, en parte, a lo que se mencionó anteriormente);
- Su acumulación, biomodificación, destoxificación en tejidos, así como su excreción;
- Su biomagnificación al ir subiendo de uno a otro nivel trófico de la cadena alimentaria (aspecto importante sobre todo en el caso del metilmercurio).

La especiación también incide en el transporte del mercurio dentro de cada compartimiento medioambiental, como la atmósfera y los océanos. Por ejemplo, la especiación es un factor determinante para la distancia que recorre el mercurio emitido en el aire desde su fuente de emisión.

El mercurio adsorbido en partículas y compuestos de mercurio iónico (divalente) cae sobre todo en el suelo y el agua cercana a las fuentes (distancias locales a regionales), mientras que el vapor de mercurio elemental se transporta a escala hemisférica/mundial, lo que hace de las emisiones de mercurio una preocupación de alcance mundial. Otro ejemplo es la llamada "incidencia de reducción del mercurio en el amanecer polar", cuando se presenta una transformación de mercurio elemental en mercurio divalente debido a una mayor actividad

solar y a la presencia de cristales de hielo, con lo que se observa un incremento sustancial en la deposición del mercurio.

Además, la especiación es muy importante para la capacidad de controlar las emisiones de mercurio en el aire. Por ejemplo, algunos instrumentos de control (como depuradores húmedos) captan razonablemente bien las emisiones de compuestos inorgánicos de mercurio, pero la mayoría de este tipo de instrumentos capta poco mercurio elemental (PNUMA, 2005).

3.2.4 Toxicología

La toxicidad del mercurio depende de su forma química y, por lo tanto, los síntomas y signos varían según se trate de exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio, o a los compuestos orgánicos de mercurio (en particular los compuestos de alquilmercurio como sales de metilmercurio y etilmercurio, y el dimetilmercurio). Las fuentes de exposición también varían notablemente de una a otra forma de mercurio (PNUMA, 2005).

En cuanto a los compuestos de alquilmercurio, de los cuales el metilmercurio es, con mucho, el más importante, la fuente de exposición más significativa es la dieta, particularmente la dieta a base de pescados y mariscos. En el caso del vapor de mercurio elemental, la fuente más importante para la población en general son las amalgamas dentales, pero a veces la exposición en el ambiente de trabajo puede ser muchas veces mayor.

En lo que respecta a compuestos inorgánicos de mercurio, los alimentos constituyen la fuente más importante para la mayoría de la gente. Sin embargo, para ciertos segmentos de la población, el uso de cremas y jabones a base de mercurio para aclarar la piel, y el uso de mercurio con propósitos culturales/rituales o en medicina tradicional, también puede conducir a la exposición a mercurio inorgánico o elemental.

Aunque se sabe que el mercurio y sus compuestos son sustancias sumamente tóxicas cuyos efectos potenciales deben ser detenidamente estudiados, el grado de toxicidad de estas sustancias, sobre todo la del metilmercurio, está actualmente en discusión. Las investigaciones de la última década muestran que los efectos tóxicos pueden generarse a concentraciones más bajas, y que podrían afectar a más población mundial de lo que se había pensado. Como los mecanismos de ciertos efectos tóxicos sutiles y la demostración de su existencia son cuestiones sumamente complejas, todavía no se ha llegado a comprender en su totalidad este problema (PNUMA, 2005).

3.2.5 Impacto ambiental y efectos en la salud

Es algo conocido por todos que el mercurio, el plomo y el arsénico son tóxicos. No obstante, hay muchos errores muy extendidos sobre la magnitud y los peligros de la contaminación ambiental debida al mercurio y otros elementos tóxicos. Debe destacarse en primer lugar que la toxicidad del elemento y sus diversos compuestos pueden ser muy diferentes. Para que el mercurio ejerza sus efectos tóxicos debe incorporarse al organismo bien a través del aparato digestivo o a través de los pulmones (Manahan, 2007).

Las amalgamas de mercurio se han utilizado durante mucho tiempo en odontología sin que produzcan efectos dañinos gracias a su insolubilidad. La presión de vapor del Mercurio es muy pequeña, pero si se inhala vapor de Mercurio durante períodos prolongados pueden incorporarse pequeñas cantidades de este metal al organismo a través de los pulmones y la concentración tóxica puede ir acumulándose paulatinamente. Los compuestos más volátiles de mercurio, como el dimetilmercurio, son mucho más peligrosos. Los compuestos solubles de mercurio son igualmente peligrosos por su accesibilidad al organismo a través del aparato digestivo (Manahan, 2007).

EL mercurio entra en el medio ambiente desde un gran número de fuentes diversas relacionadas con el uso del elemento por el hombre. Estas incluyen los productos químicos de laboratorio desechados, baterías, termómetros rotos, amalgamas dentales y, anteriormente, fungicidas para el césped y productos farmacéuticos. Los efluentes de alcantarillado contienen en ocasiones hasta 10 veces el nivel de Mercurio que se encuentra en las aguas naturales típicas.

Algunos ejemplos de toxicidad ocasionada por mercurio fueron ilustrados trágicamente por la instalación de una planta productora de sosa cáustica y cloro en NICARAGUA, conocida popularmente como PENNWALT traída por la empresa OLIN CORPORATION EN NIAGARAFALLS, NUEVA YORK. Esta empresa opero durante muchos años sin ningún control y sin ningún cuidado para la salud de sus obreros, uso el lago Xolotlán como BASURERO TOXICO convirtiéndolo en el lago más contaminado del Mundo ya que esta industria lanzo todo su veneno por canales que hacían de conexión a las costas del Lago de Managua. La contaminación y el daño al medio ambiente datan desde el momento en que instalaron dicha planta con el conocimiento de la legislación Ambiental que prohíbe las instalaciones de industrias altamente contaminantes por sus productos químicos; sin dejar de mencionar los afectos adversos a la salud d sus obreros como: Daños progresivos a la corteza del cerebro del cerebelo que producen temblores y ataxia, parestesia, perdida de la sensibilidad de las extremidades y alrededor de la boca, disminución de los campos visuales y dificultades auditivas, intoxicación severa produce sordera total, parálisis generalizada perdida de la fonación, ceguera, coma y los peores casos la Muerte.

Otros ejemplos fueron los ocasionados por metil y etilmercurio que ocurrieron en Irak debido al consumo de granos de semilla tratado con fungicidas que contenían dichos compuestos de alquilmercurio. Los primeros brotes, causados por etilmercurio, ocurrieron en 1956 y 1959-1960; unas 1,000 personas resultaron perjudicadas. El segundo brote, causado por metilmercurio, ocurrió en 1972. El número de personas hospitalizadas con síntomas de envenenamiento fue estimado en unas 6,500, de las cuales se notificó que fallecieron 459.

Los granos de semilla importados, tratados con mercurio, llegaron después de la temporada de siembra y posteriormente se utilizaron como cereal, del cual se hizo harina para fabricar pan. A diferencia de las exposiciones a largo plazo que tuvieron lugar en Japón, la epidemia de envenenamiento por metilmercurio que ocurrió en Irak fue de corta duración, pero la magnitud de la exposición fue grande. Como muchas de las personas expuestas de ese modo al metilmercurio vivían en pequeños poblados en zonas muy rurales (y algunos eran nómades), el número total de personas expuestas a esos granos de semilla contaminados con mercurio no se conoce.

En los últimos años la contaminación ambiental por mercurio ha sido objeto de preocupación ya que se encuentra en la corteza terrestre en la forma de Cinabrio (HgS) que al ser muy insoluble no presenta un peligro directo. También se cree que los volcanes emiten cantidades considerables de compuestos de mercurio; hasta que los materiales contenidos en esas emisiones llegan a dispersarse, puede resultar algo peligrosos.

Además, los hombres han vertido al entorno cantidades considerables de mercurio. La combustión del carbón, que contiene en torno a 1ppm de Hg, libera a la atmósfera una cantidad aproximada de 5000 toneladas anuales de mercurio. En tiempos pasados, las fábricas de papel han utilizado fungicidas que contenían mercurio para evitar el crecimiento de hongos durante el proceso de formación de la pulpa. Así pues, se encuentran compuestos de mercurio en los productos de desecho del proceso e incluso, en pequeñas cantidades, en el papel (Gillespie, 1990).

La información sobre concentraciones de mercurio en el pescado de diferentes partes del mundo se ha utilizado como indicador para ilustrar la presencia de mercurio en el medio ambiente mundial. Un número de países y organizaciones internacionales han presentado datos sobre concentraciones de mercurio en el pescado. En las aves, los efectos perjudiciales del mercurio en la reproducción pueden darse incluso en concentraciones que no pasan de 0.05 a 2.0 mg/kg (peso húmedo); Los huevos de ciertas especies de diferentes países ya se encuentran dentro de este registro.

Durante los últimos 25 años se han duplicado e incluso cuadruplicado los niveles de mercurio en focas anilladas y belugas de algunas áreas tal es el caso de Groenlandia. En aguas más cálidas los mamíferos marinos depredadores también pueden estar en riesgo. Un estudio de la población de delfines jorobados en Hong Kong determinó que el mercurio es un peligro particular para la salud, más que otros metales pesados.

3.3 Quitina y quitosano

Después de la celulosa, la quitina es el segundo polímero más abundante en la naturaleza. Fue descubierta por Braconnot en 1811 cuando estudiaba las sustancias derivadas del agaricus volvaceus y otros hongos. En 1823, Odier aisló un residuo insoluble a soluciones de KOH en un escarabajo y le dio el nombre de quitina (Lares Velásquez, 2003). El nombre sistemático de la quitina es (1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa.

La quitina es uno de los componentes principales en la estructura esquelética que conforman un grupo de invertebrados se encuentra principalmente en la concha de los crustáceos (camarones, langosta, langostinos, etc.) formando parte del exoesqueleto de los insectos y de los arácnidos, y en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas (Hernández y Escorcía, 2009).

El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas

de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. En 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó “quitosano”. También se conoce como quitosana en algunos lugares, chitosan en inglés (Agulló *et al.*, 2004).

El quitosano se puede encontrar de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos (por ejemplo en el *Mucor rouxii*). Sin embargo, la fuente más importante de quitosano, a nivel industrial, lo constituye la quitina, la cual, mediante un proceso de desacetilación química o enzimática, ha permitido producirlo a gran escala (Agulló *et al.*, 2004). Desde el punto de vista químico, los procesos para obtener la quitina y el quitosano son relativamente sencillos, aunque el tratamiento con álcali concentrado a temperaturas relativamente altas implica riesgos importantes para los operadores de las plantas de producción y hostilidad hacia el ambiente (Lares Velásquez, 2003).

3.3.1 Características de la quitina

La quitina es un sólido blanco de alta resistencia mecánica y química. Es un polímero lineal de alto peso molecular de la clase de los polisacáridos, compuesto de unidades de N-acetilglucosamina (exactamente N-acetil-D-glucos-2-amina). Estas están unidas entre sí con enlaces -1,4 de la misma forma que las unidades de glucosa componen la celulosa.

La quitina tiene estructura cristalina altamente ordenada. Se han encontrado tres formas polimórficas, α , β y g-quitina las cuales difieren en el arreglo de las cadenas dentro de las regiones cristalinas. En la α -quitina las cadenas están anti paralelas, en la β -quitina están paralelas y en la g-quitina dos cadenas están hacia arriba por una hacia abajo. La forma que parece ser la más estable es la α -quitina (Hernández y Escorcía, 2009).

Es un material altamente insoluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos debido a los enlaces de hidrógeno que presenta la molécula. Sin embargo, es posible disolverla en soluciones de sales neutras, en medio ácidos y solventes orgánicos. La quitina se solubiliza en ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido fosfórico (H₃PO₄) concentrados, produciendo, al mismo tiempo, reacciones de hidrólisis. En el caso del ácido sulfatado.

La hidrólisis de la quitina con ácidos concentrados bajo condiciones agresivas produce D-glucosamina (Agulló *et al.*, 2004). Cuando la quitina es sometida a la acción de un medio alcalino (NaOH o KOH al 50%) y a temperaturas superiores a 60°C ocurre una reacción de desacetilación. Esta reacción consiste en la pérdida del resto acetilo del grupo amino del carbono 2, mientras queda un grupo amino en esa posición. El producto de la reacción es quitosano y presenta propiedades significativamente diferentes a la quitina original (Agulló *et al.*, 2004).

3.3.2 Proceso de obtención de la quitina

Los desechos del caparazón de los crustáceos están compuestos por proteínas (20-40%), sales de calcio y magnesio, mayormente carbonato y fosfato (30-60%) quitina (20-30%) y lípidos (0-14%), variando éstas proporciones con la especie y la estación (Gerente, 2007). Por lo

tanto, el aislamiento de la quitina de los biodesechos de crustáceos, implica 3 operaciones básicas (Hernández y Escorcia, 2009):

- Eliminación del residual proteico.
- Eliminación de la materia inorgánica.
- Eliminación de pigmentos lipídicos (carotenoides).

Generalmente los métodos utilizados para su elaboración son muy costosos y drásticos, debido a que el uso de ácidos y bases fuertes pueden modificar su estructura, principalmente en los procesos a partir de residuos (caparazón de camarón) (Agulló *et al.*, 2004).

Los procesos químicos convencionales se llevan a cabo con operaciones que incluyen: eliminación de proteínas con dilución de álcali y eliminación de sales minerales por tratamiento con ácido. Aunque también, el paso de la desmineralización puede también preceder el paso de desproteización. Un cuidadoso control sobre estas operaciones es esencial para alcanzar una alta pureza y características fisicoquímicas uniformes de la quitina. También las condiciones de proceso pueden ser adaptadas para obtener características específicas de la quitina de acuerdo con la finalidad propuesta (Hernández y Escorcia, 2009).

3.3.3 Descripción del Proceso de obtención de quitina

Para la Obtención de quitina a partir de desechos de crustáceos, se describirán las principales etapas las cuales son (Hernández y Escorcia, 2009):

- **Eliminación del residual proteico:** Previo a esta etapa los desechos de camarón se descongelan y se lavan luego, para eliminar el residuo proteico se trata el material con hidróxido de sodio (NaOH) al 10% a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, el líquido se separa de los sólidos para un tratamiento con HCl hasta disminuir su pH a 4.5 y por decantación separar la proteína. El material sólido se lava con abundante agua para eliminar desechos de NaOH para que no afecte la acción del ácido que se utilizara en la etapa de desmineralización.
- **Eliminación de la materia inorgánica:** el material obtenido de la etapa anterior, se trata con ácido clorhídrico (HCl) al 1.8 N a temperatura ambiente y se deja en reposo por 12 horas. Se separa y se descarta el líquido. Esta etapa es muy importante ya que con ella se pretende eliminar los componentes inorgánicos tales como el magnesio (Mg) y el calcio (Ca). Al igual que en la desproteización, después de separar la solución ácida del material este se lava con abundante agua y se procede a la siguiente etapa.
- **Eliminación de pigmentos lipídicos (carotenoides):** El material sólido que se obtuvo de la etapa de desmineralización se trata con hipoclorito de sodio (NaClO) al 0.38%

para lavar los pigmentos que dan el color característico al caparazón del camarón. Después de esta etapa se enjuaga con bastante agua y se procede al secado y almacenamiento.

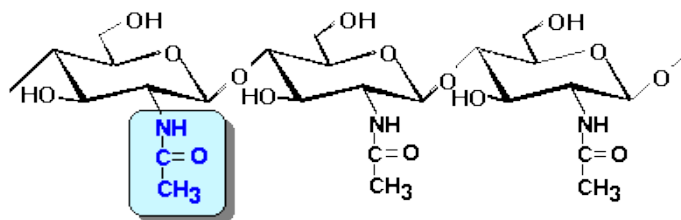


Figura 3.1 Estructura química de la quitina.

3.3.4 Obtención de quitosano a partir de la quitina

El proceso de obtención de quitosano a partir de la quitina consta de tres etapas: desacetilación, lavado y trituración del producto (Matus y Paniagua, 2010). Para llevar a cabo la desacetilación de la quitina, se agrega 750 ml de NaOH al 50%, 150 g del material y se introduce la mezcla en el horno a una temperatura de 100 °C por una hora. Posteriormente, el producto es lavado con agua destilada hasta que la solución de lavado alcance un pH de aproximadamente 7 (Matus y Paniagua, 2010). A continuación, el quitosano se filtra, se seca y se tritura en un procesador de alimentos. Para obtener quitosano a diferentes tamaños de partículas, el material se hace pasar por tamices de diferente diámetro (Matus y Paniagua, 2010).

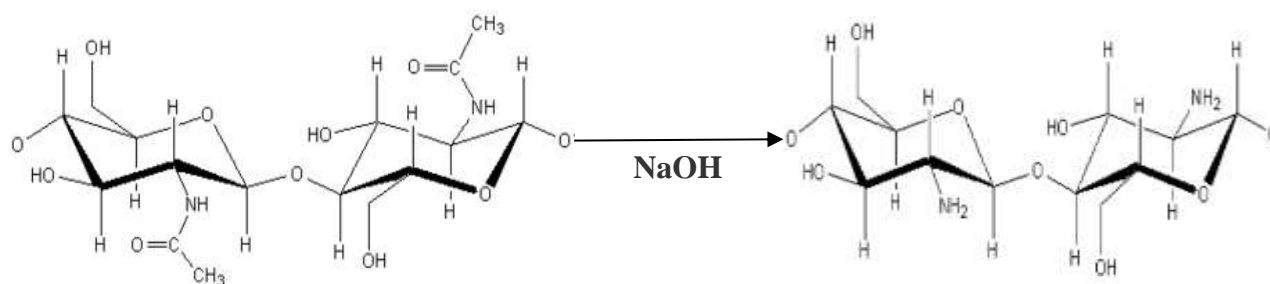


Figura 3.2 Reacción de desacetilación química para la obtención de quitosano a partir de la quitina.

3.3.5 Grado de desacetilación y el peso Molecular del quitosano

El quitosano es un polímero en estado sólido (Rinaudo, 2006) y ha demostrado ser biológicamente renovable, biodegradable, biocompatible, no antigénico, no tóxico y biofuncional (Malafaya et al.; 2007). Los principales parámetros para su caracterización son el grado de desacetilación (DD), la cristalinidad, y el peso molecular del polímero (Guibal, 2014). Estos parámetros pueden afectar su conformación en solución, y sus propiedades fisicoquímicas y biológicas (Sorlier et al.; 2001).

El grado de desacetilación controla la fracción de grupos amino libres que están disponibles para la interacción con los iones metálicos. La espectroscopia infrarroja y análisis de resonancia magnética nuclear son los métodos más comunes para evaluar el grado de desacetilación. Los espectros infrarrojos de quitosano se obtienen generalmente con un rango de frecuencia de $4,000-400\text{ cm}^{-1}$ y el grado de desacetilación (DD) viene dada por la ecuación (Domszy y Roberts, 1985).

$$DD = 100 - [(A_{1654} / A_{3450}) \times 100 / 1.3] \quad (\text{Ec.3.1})$$

Por otro lado, Guibal (2004) afirma que el grado de desacetilación es mejor considerado por el número total de grupos amino libres accesibles para la absorción de metales, ya que algunos grupos amino pueden estar involucrados en los enlaces de Hidrógeno. Esto puede ser controlado por la cristalinidad residual, la cual está influenciada por el procedimiento de preparación experimental y el origen de la materia prima.

Los métodos utilizados para disminuir la cristalinidad implican la disolución de quitosano (en solución de ácidos), seguida por un proceso de coagulación y secado por congelación directa de la solución de polímero. La cristalinidad de este polímero puede ser medida por difracción de rayos X.

El peso del polímero puede controlar la solubilidad del quitosano. La solubilización se produce por la protonación del grupo $-\text{NH}_2$ en la posición C-2 de la unidad repetida de la D-glucosamina (Rinaudo, 2006). Este biomaterial es más soluble en los ácidos minerales orgánicos; es relativamente estable en soluciones de ácido sulfúrico y es insoluble a altos niveles de PH. Esta característica debe ser tomada en cuenta en el diseño de experimentos, la modificación química del polímero y la desorción del metal (Guibal, 2004). Un método simple para determinar el peso molecular del quitosano es la viscosimetría (Rave Kumar, 2000). El peso molecular del polímero puede encontrarse por la aplicación de la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (\text{Ec.3.2})$$

Donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca y M es el peso molecular, α y K son valores experimentales que pueden ser determinados en varios disolventes. En 0.1 M de ácido acético y solución de cloruro sódico 0.2 M, la expresión para la viscosidad intrínseca es:

$$[\eta] = 1.81 \times 10^{-3} M^{0.93} \quad (\text{Ec.3.3})$$

3.4 Cinética de Adsorción

La adsorción es la transferencia selectiva de uno o más solutos (adsorbatos) de una fase fluida a una de partículas sólidos (adsorbente) y ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no solo de la composición del adsorbente sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución (Barahona y Flores, 2008).

Hay dos tipos de adsorción (Crockford y Knight, 1964): adsorción física y adsorción química. En la adsorción física, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente por las fuerzas de Van der Waals. Esta adsorción se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo, y para las mayorías de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. También en esta adsorción la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula, estando formada a menudo por varias capas.

La adsorción química o quimisorción, supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de la quimisorción, únicamente en una capa monomolecular. El calor de adsorción en la quimisorción es mucho mayor que el calor en la adsorción física.

La cinética de adsorción determina la velocidad de adsorción de los metales. Está influenciada por las reacciones de adsorción y la transferencia de masa de los iones metálicos desde el seno de la solución hacia los sitios de adsorción en la superficie y en el interior de las partículas adsorbentes de hecho, este mecanismo depende de la forma física del quitosano (Forma de esquema gel, lecho, etc.), de su estructura intrínseca (grado de desacetilación, cristalización y peso molecular), la naturaleza del metal y la solución, así como de las condiciones del proceso (pH y temperatura).

Modelos simplificados pueden ser usados para examinar datos experimentales en sistema Batch e identificar el mecanismo controlante en la velocidad para los procesos de adsorción. De estos modelos, los más usados para describir la adsorción del metal en el quitosano son (Gerente et al., 2007):

- Modelo de Pseudo-Primer Orden
- Modelo de Pseudo-Segundo Orden
- Modelo de Difusión Intrapartícula

El proceso de cinética de adsorción puede ser estudiado realizando un conjunto de experimentos de adsorción a temperatura constante siguiendo la adsorción en función del tiempo. La velocidad de adsorción puede ser determinada cuantitativamente y se puede examinar mediante los modelos de Pseudo-Primer Orden y Pseudo-Segundo Orden (Tabla 5.2). Esta información podría ser útil para posteriores aplicaciones de sistemas de diseño en el tratamiento de aguas naturales y residuales.

Tabla 3.2 Ecuaciones de los modelos de adsorción de los iones metálicos (Gerente et al., 2007).

Modelo	Ecuación	Observaciones
Ecuación de Lagergren de Pseudo-Primer Orden	$dq_t = K_1(q_e - q_t) \cdot dt$ <p>(Ec. 3.4)</p>	q _e y q _t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo respectivamente; K ₁ es la constante de velocidad de adsorción de Pseudo-Primer Orden
Ecuación de Pseudo-Segundo Orden	$dq_t = K_2(q_e - q_t)^2 \cdot dt$ <p>(Ec. 3.5)</p>	q _e y q _t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo respectivamente; K ₂ es la constante de velocidad de adsorción de Pseudo-Segundo Orden

3.4.1 Ecuación de Pseudo Primer Orden

La ecuación de velocidad de Lagergren (ver tabla 5.2) fue la primera ecuación de velocidad de adsorción en sistemas Líquido- Sólido basada en la capacidad de adsorción del sólido (Ho y McKay, 1999). Esta ecuación puede ser linealizada usando los resultados experimentales del análisis de la cinética (Gerente et al., 2007):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \times t \quad (\text{Ec. 3.6})$$

De acuerdo a Gerente et al. (2007), las mayores desventajas de este modelo son:

- La ecuación (3) linealizada no proporciona valores de q_e teóricos que estén acorde con los valores q_e experimentales.
- Los gráficos son aproximadamente lineales en los primeros 30 minutos. Después de este tiempo los datos experimentales y los teóricos no son correlativos.

Este modelo se ha aplicado para la adsorción de iones metálicos en quitosano; en la adsorción de Au (III) (Wan Ngah y Liang, 1999), adsorción de As (III) y As (V) (Gerente et al., 2005), adsorción de Cu (II) (Wu et al., 2000; Wan Ngah et al., 2004), adsorción de Cr (VI) y Cu (II) (Sag y Atkay, 2002).

En algunos casos el modelo de pseudo primer orden correlaciona bien los datos experimentales y permite la evaluación de K₁. En otros caso el modelo de pseudo-segundo orden es más exitoso (Benavente, 2008).

3.4.2 Ecuación de Pseudo Segundo Orden

Si la velocidad de adsorción fuera un mecanismo de segundo orden, la ecuación cinética de velocidad de quimisorción sería representada por la ecuación de pseudo segundo orden (ver tabla 5.2). La forma linealizada de una ecuación de pseudo segundo orden está dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Despejando para q_t :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Con esta ecuación no hay problema en la asignación efectiva de q_e , porque q_e y K_2 pueden obtenerse de la pendiente e intercepción del gráfico t/q_t vs t . (Gerente, et al., 2007).

El modelo de pseudo-segundo orden también es aplicado a datos experimentales de la adsorción del ión metálico en quitosano. La adsorción del Hg (II) en el lecho del quitosano (Wan Ngah et al., 2004) es descrito con mayor efectividad con este modelo.

3.5 Cinética de Adsorción de Mercurio en Sistema Batch

En Nicaragua, ya se han realizado diversos estudios acerca de la cinética de adsorción de iones metálicos en quitosano. Algunas de esas investigaciones se han realizado en la Universidad Nacional de Ingeniería, en el laboratorio de ingeniería de procesos de la Facultad de Ingeniería Química. Estos trabajos fueron tomados como referencia para el presente estudio.

Durante la realización de estos experimentos, se analizaron algunos factores que pueden afectar la cinética de adsorción tales como el pH de la solución, tamaño de la partícula del adsorbente, velocidad de agitación y concentración inicial de los iones metálicos en solución. Estos parámetros fueron medidos de manera separada y en soluciones que solo contenían un ión metálico en solución acuosa.

Se conoce que el pH afecta la adsorción de quitosano, ya que se ha demostrado que a pH altos se obtiene una mejor adsorción de los iones metálicos, como el Cobre, Zinc y Mercurio. No obstante, no se tiene los mismos resultados con otros iones metálicos tales como el Arsénico, ya que la adsorción de éste se da mejor a pH bajos (Benavente, 2008).

Tomando en cuenta el pH óptimo para lograr la máxima adsorción del metal Mercurio (II) se obtuvo la siguiente tabla (Benavente, 2008).

Tabla 3.3 Parámetros asociados a la adsorción de mercurio en quitosano (Benavente, 2008).

Metal	pH Optimo	Capacidad de Adsorción $q_{e,max}$ (mg/g)
Mercurio (II)	4	113.51

El tamaño de partícula no es un factor muy influyente para definir el mecanismo de adsorción de la mayoría de los iones metálicos; sin embargo, el mecanismo de la cinética de adsorción de Zinc y el Mercurio son mejor descritos mediante la ecuación de pseudo-segundo orden (Benavente, 2008).

3.6 Adsorción en Columnas Empacadas

Como se mencionaba anteriormente, la adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. Generalmente las pequeñas partículas adsorbentes se mantienen en un lecho fijo mientras que el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido está prácticamente saturado y no es posible alcanzar ya la separación deseada. Se desvía entonces el flujo hacia un segundo lecho hasta que el adsorbente saturado es sustituido o regenerado (McCabe et al., 20007).

Las columnas empacadas son utilizadas en una gran gama de procesos, como destilación, extracción, humidificación (deshumidificación) y en absorción gaseosa.

El relleno de una columna de relleno supone las siguientes etapas (García, 2012):

- Seleccionar el tipo y el tamaño del relleno
- Determinar el diámetro de la columna
- Determinar la altura de la columna que se necesita para llevar a cabo la separación específica.
- Seleccionar y diseñar los dispositivos interiores de la columna: Distribuidor de líquido de la alimentación, Redistribuidores de líquidos, Platos de soporte.

Este tipo de equipos se usan para proveer un contacto íntimo entre las fases que coexisten en un proceso determinado que sucede a contracorriente; esto proporciona grandes áreas de contacto interfacial, con el objeto de facilitar el intercambio de masa, calor o ambos simultáneamente.

En general se recomienda seleccionar un tamaño de empacado menor al 10% del diámetro de la columna se ha observado en general, la eficiencia de transferencia de masa es similar para empacados del mismo tamaño (García, 2012).

IV. METODOLOGÍA

La investigación experimental se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería Química, UNI.

4.1 Material

4.1.1 Quitosano

El quitosano se obtuvo a nivel de laboratorio por desacetilación química de la quitina, la cual fue extraída del caparazón de camarón. El caparazón de camarón fue proporcionado por la empresa CAMANICA (Grupo PESCANOVA).



Figura 4.1 Fotos de (a) caparazón de camarón proporcionada por la empresa CAMANICA; (b) quitina y (c) quitosano producidos a nivel de laboratorio.

4.1.2 Soluciones de Iones Metálicos

Las soluciones de los iones metálicos se prepararon a partir de soluciones estándares de 1000 mg/l de Mercurio marca Merck.

4.1.3 Material y Equipo de Laboratorio

En las Tablas 4.1 y 4.2 se mencionan los equipos, materiales y cristalería que fueron utilizados para realizar la parte experimental de este trabajo.

Tabla 4.1 Lista de Equipos de Laboratorio.

Equipos	Marca
Agitador Rotatorio o Shaker	Ceramag Midi IKA
Bomba Peristáltica	Watson-MarlowSci Q 323
Balanza Analítica	Sartorius
Espectrofotómetro de Adsorción Atómica	GBC 932 Plus
Generador de Hidruros	HG 3000
Horno	
pH-metro	Orion Mod. 410 A
Procesador de Alimentos	Oster

Tabla 4.2 Lista de Materiales de Laboratorio y Cristalería.

Materiales	Capacidad
Balón Volumétrico	1000 ml
Balón Volumétrico	100 ml
Balón Volumétrico	50 ml
Beaker	2000 ml
Beaker	50 ml
Columna	-
Embudo de Filtración	-
Matraz Erlenmeyer	150 y 250 ml
Papel Filtro	-
Pesa	-
Pipeta	2,20,25,50,100
Tamices	0.22-0.45mm y >0.22mm

4.1.4 Reactivos

La Tabla 4.3 muestra los reactivos y su concentración, que se utilizaron en la parte experimental.

Tabla 4.3 Lista de Reactivos.

Reactivo	Concentración
Agua Destilada	-
Agua Desionizada	-
Ácido Clorhídrico	0.01,1.25,3.0 y 12M
Ácido Nítrico	Concentrado
Cloruro de Sodio	1.0M
Hidróxido de Sodio	0.01,3.0 y 50%
Hidróxido de Sodio	1.0M
Ácido etilendiamin-tetracético	1×10^{-4} M

4.2 Método

4.2.1 Obtención de la quitina y del quitosano

El proceso de obtención de quitosano, a partir de desechos de camarón, se realizó en dos fases. En la primera fase se obtuvo quitina a partir de estos desechos considerando las siguientes etapas: lavado, desproteinización con hidróxido de sodio al 10% v/v, desmineralización con ácido clorhídrico 1.8N, blanqueo con hipoclorito de sodio al 0.36% v/v y secado a 50°C. El diagrama de flujos del proceso se presenta en la Figura A.1 del Anexo.

En la segunda fase se obtuvo quitosano por desacetilación química de la quitina a nivel de laboratorio. En la Figura A.2 del Anexo se muestra el diagrama de flujo del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina.

En la etapa de desacetilación se agregaron 800 ml de NaOH al 50% a 150 g de quitina contenida en un beacker de 2000 ml, procediendo a mezclar hasta que el sólido quedara homogéneamente impregnado del líquido. Posteriormente, se introdujo la mezcla en un horno a una temperatura de 100°C por un tiempo de 1 hora. Bajo estas condiciones se llevó a cabo la reacción de desacetilación, obteniéndose el quitosano.

Posteriormente, la mezcla se lavó hasta que la solución de lavado alcanza un pH de aproximadamente 7.5. Seguidamente, el quitosano se filtró, se secó y se trituró en un procesador de alimentos. Luego, se tamizó para obtener un tamaño de partícula de 0.22 – 0.45 mm.

4.2.2 Determinación del grado de desacetilación del quitosano

La determinación del grado de desacetilación del quitosano se llevó a cabo por Espectrometría IR utilizando un Equipo FT-IR con accesorio ALPHA T para la lectura de muestras sólidas. Para ello, la muestra previamente triturada se mezcló con Bromuro de Potasio, para remover los efectos dispersores de los cristales grandes.

Esta mezcla en polvo se comprimió en una prensa troquel mecánica para formar la pastilla a través de la cual, pasó el rayo de luz del espectrómetro. Finalmente la pastilla se introdujo en el instrumento y se precedió a obtener el espectro IR del quitosano, en un rango de longitud de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Para obtener el grado de desacetilación (DD), se midió la absorbancia de los picos en el espectro IR a una frecuencia de 1654 (A_{1654}) y 3450 (A_{3450}), y se aplicó la siguiente ecuación (Domszy y Roberts, 1985):

$$DD = 100 - \left[\frac{A_{1654}}{A_{3450}} \times 100/1.33 \right] \quad (\text{Ec.4.1})$$

4.2.3 Determinación del peso molecular del quitosano

Para la determinación del peso molecular del quitosano se utilizó el método de viscosimetría (Rave Kumar, 2000). Para ello se preparó una solución madre del absorbente, agregando 600 ml ácido de acético 0.1 M, 7.0128 g de cloruro de sodio y 0.06 g de quitosano. A partir de esta mezcla se prepararon cuatro soluciones, cuyas concentraciones aparecen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Concentraciones de la solución (Ácido acético + cloruro de sodio + quitosano)

N°	Concentración del absorbente [C_2] (g/ml)
1	8.89×10^{-4}
2	8.00×10^{-4}
3	6.67×10^{-4}
4	5.71×10^{-4}

Una vez establecidas las condiciones de trabajo se determinó la viscosidad de la solución en un viscosímetro Cannon Instrument Company, Modelo 2020. En este caso, la viscosidad que se midió en el viscosímetro es la viscosidad reducida (η_{sp}) (metodología de análisis en el Apéndice D – D.1).

Para determinar la viscosidad intrínseca (η), se aplicó la ecuación de Huggins que relaciona la viscosidad reducida (η_{sp}) con la concentración (C_2) (Parada et al., 2004):

$$\frac{\eta_{sp}}{C_2} = [\eta] + K[\eta]^2 C_2 \quad (\text{Ec.4.2})$$

Donde K representa el valor de la constante de Huggins.

Esta ecuación fue linealizada usando los resultados experimentales del análisis de la viscosidad reducida (η_{sp}) en función de la concentración de la solución (C_2) (Parada et al., 2004). La ecuación 4.2 linealizada proporciona el valor de la viscosidad intrínseca (η) y aplicando la ecuación de Mark- Houwink, se determina el peso molecular (M) del polímero:

$$[\eta] = 1.81 \times 10^{-3} M^{0.93} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

4.2.4 Cinética de adsorción y remoción de mercurio en sistema Batch

Los estudios de cinética de adsorción se realizaron a diferentes concentraciones de Hg (II): 20, 50 y 100 ppb. Estos experimentos se llevaron a cabo a un pH de 6.0 ± 0.5 , con una velocidad de agitación constante (480 rpm) y temperatura ambiente (25.0 ± 1.0).

Una cantidad de 2.0 g y 5.0 g de quitosano se pusieron en contacto con 0.8 L de solución de mercurio en un vaso de precipitados de 1.0 L a medida que transcurrió la adsorción del ion metálico, se tomaron alícuotas de 10ml de solución a diferentes tiempos. Posteriormente, las muestras fueron filtradas y analizadas por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando la técnica de generación de hidruros, para determinar la concentración de Hg (II) presente en las diferentes soluciones. La metodología empleada se presenta en el Apéndice D – D.2.

4.2.5 Remoción de Hg en columnas empacadas con quitosano

Para estudiar el proceso de adsorción del ion metálico mercurio (Hg) en columnas empacadas a partir de soluciones conteniendo un solo ion se tomó en cuenta una sola variable la cual fue la concentración del ion mercurio.

La velocidad de flujo de las soluciones del ion metálico, el tamaño de partícula del adsorbente, el pH de la solución (6.0 ± 0.5) y la temperatura (25°C) fueron mantenidos constantes. En la Tabla 4.5 se especifican los parámetros para llevar a cabo el estudio.

Las columnas tenían un diámetro de 2.7 cm y una altura de 34 cm. El flujo, fue impulsado por una bomba peristáltica Watson- Marlow Sci Q 323, se hizo pasar por la parte inferior de la

columna con el objetivo de incrementar el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato (Ver Figura 4.1).

Tabla 4.5 Variables de estudio para la adsorción de Hg (II) en columnas empacadas con quitosano

Tamaño de la partícula (mm)	Velocidad de flujo (ml/s)	Concentración de mercurio en soluciones conteniendo un solo ion (ppb)
0.22 – 0.45	1.1	2.0
		10.0



Figura 4.2 Equipo experimental para llevar a cabo la adsorción del ion mercurio usando quitosano como adsorbente.

La solución del ion metálico se hizo pasar por la columna empacada con quitosano y cada intervalo de tiempo (5 min) se tomó una muestra (alícuotas de 10 ml) para posteriormente analizar el ion metálico usando un generador de hidruros, acoplado al espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC AAS 932 Plus.

4.2.6 Estudio de desorción y reutilización de Mercurio en sistema Batch.

Para llevar a cabo la desorción del adsorbente se utilizó quitosano saturado con ion mercurio, así como diferentes soluciones regenerantes (ver Tabla 4.6) dependiendo del ion que se desee remover del quitosano (en este caso Mercurio).

El proceso de desorción se llevó a cabo en sistema Batch. El procedimiento seguido fue el siguiente: Se pesó una muestra definida de quitosano-ion metálico en un matraz Erlenmeyer de 150 ml y se añadió 100 ml de la solución regenerante.

Se agitó por un período de 4 horas a una velocidad de agitación de 600 rpm. Al final, se filtró y se determinó la concentración del ion metálico en la solución utilizando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica, con generador de hidruros. El procedimiento se hizo por duplicado. Las soluciones de los agentes regenerantes que se utilizaron para la regeneración del quitosano se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 4.6 Soluciones regenerantes utilizadas para la desorción de Hg (II) de quitosano

Metal	Masa de quitosano saturado con el ion (g)	Agentes Regenerantes	Concentración (moles/L)
Mercurio (Hg)	2	Hidróxido de sodio	1.0
	2	Cloruro de sodio	1.0
	2	Acidoetilendiaminotetracético	1×10^{-2}

El porcentaje de recuperación (% Recuperación) se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Recuperación = \frac{C_{s(ion-rec)}}{C_{s(ion-ads)}} \times 100 \quad (Ec.4.4)$$

Donde $C_s (ion-rec)$ es la concentración del ion metálico recuperado (Hg) del adsorbente después del proceso de desorción en $\mu\text{g/g}$; $C_s (ion-ads)$ es la concentración del ion metálico (Hg) en el adsorbente antes del proceso de desorción en $\mu\text{g/g}$.

El procedimiento para determinar la concentración del ion metálico Hg (II), $C_s (ion-ads)$, fue el siguiente: se pesó 1 g de muestra (quitosano saturado con el ion) y se le agregó 5 ml de agua, 5ml de HNO_3 y 15 ml de HCl concentrado; se agitó la mezcla y se calentó en una plancha a una temperatura de 100 °C durante 1 hora. Luego, se dejó enfriar la solución, se filtró y se traspasó a un matraz volumétrico de 100 ml, donde se llevó a la marca del matraz con agua desionizada. Este proceso se hizo por triplicado.

Para calcular la concentración del ion metálico, $C_s (ion-rec$ ó $ion-ads)$ a partir de la concentración del ion metálico en la disolución, determinado por espectroscopia de absorción atómica, se usó la siguiente ecuación:

$$C_s = C_{dis} \times \frac{V}{m} \quad (Ec.4.5)$$

Donde C_s es la concentración del ion metálico, antes y después del período de desorción ($\mu\text{g/g}$) y C_{dis} es la concentración del ion metálico en la solución (ppb); V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

Para el estudio de la reutilización del quitosano se utilizó el siguiente procedimiento:

Se puso en contacto 150 ml (Hg) de solución de 20 ppb del ion metálico a pH 6, con el quitosano regenerado (previamente pesado), a una velocidad de agitación de 600 rpm por 2 horas. Luego se filtró la solución y se puso a secar el quitosano en el horno a 50 °C, hasta que este quedó completamente seco. Se determinó la concentración del ion metálico en la solución para comprobar si este fue completamente adsorbido por el quitosano.

4.3 Diseño experimental

4.3.1 Estudio de la cinética de adsorción de mercurio en quitosano

Las condiciones operacionales para llevar a cabo dicho estudio fueron las siguientes:

Tabla 4.7 Condiciones operacionales en el diseño experimental para la cinética de adsorción del ion Hg (II) en quitosano.

pH inicial	6.0
Temperatura	25 °C
Velocidad de agitación	480 rpm
Volumen inicial	1 L
Tamaño de la partícula	0.22 – 0.45 mm
Tiempo	8 h

En la siguiente tabla se muestra el diseño experimental que es de categoría multi-factorial según el software Statgraphics por lo cual se realizaron 12 corridas con 17 muestras cada una, tomando dichas muestras a diferentes intervalos de tiempo (de t=0 a t=8 h).

Tabla 4.8 Diseño experimental de la cinética de adsorción del ión Hg (II) en quitosano

N° de corrida	Conc. Inicial (ppb)	Masa (g)	Conc. Final (ppb)
1	50	5	
2	100	5	
3	50	2	
4	20	2	
5	100	2	
6	100	2	
7	100	5	
8	20	5	
9	20	5	
10	50	5	
11	20	2	
12	50	2	

4.3.2 Estudio de adsorción de mercurio en columnas empacadas con quitosano

Para este caso el diseño base consideró:

- Número de factores experimentales: 2
- Número de respuestas: 1
- Número de corridas: 4

La Tabla 4.9 muestra los factores independientes a evaluar para el estudio de la adsorción del ión metálico mercurio en el quitosano y la variable dependiente (respuesta).

Tabla 4.9 Factores en el diseño experimental para la adsorción del ión Hg (II) en quitosano

Factores independientes		
Factores	Niveles	Unidades
Flujo	1	ml/s
Concentración inicial del ión Hg(II)	2	mg/L
Respuesta		
Variable		Unidades
concentración final del ión Hg(II)		mg/L

El diseño utilizado fue un diseño factorial estándar (2^k) que consiste en todas las combinaciones de los niveles de los factores independientes (Tabla 4.9). En este diseño se obtuvieron un total de 4 corridas para este ión metálico, el cual se muestra en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Diseño experimental de la adsorción del ión Hg (II) en quitosano

N°	Flujo (ml/s)	Concentración inicial del ión (mg/L)
1	1.1	10
2	1.1	10
3	1.1	2
4	1.1	2

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Producción de quitina y quitosano

La producción de quitina se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental. Para ello, se procesaron 31.7 kg de material (desechos de cabeza de camarón) y al final del proceso se obtuvieron 4.19 kg de quitina, para un porcentaje de rendimiento del 13.22%.

De acuerdo a Muzzarelli (1977) los desechos de camarón están constituidos por quitina (25%), proteínas-carotenoides (35%) y minerales de calcio (40%), lo cual implica que el rendimiento en la producción de quitina fue de aproximadamente del 53%, lo cual es bajo; aunque se debe considerar que parte del material todavía contenía carne. Por otro lado, la producción de quitosano fue de 1.46 kg de material, correspondiente a un rendimiento de 34.8%.

5.2 Determinación del grado de desacetilación del quitosano

Para la determinación del grado de desacetilación del quitosano obtenido a nivel de laboratorio, se consideraron los datos proporcionados por el espectro IR del quitosano a una número de onda de 3432.76 y 1654.34 cm^{-1} (Figura 5.1), se aplicó la Ec.4.1; obteniéndose un grado de desacetilación del 54% lo cual indica la cantidad d grupos aminos que se removieron del quitosano lo que permite una mejor adsorción del iòn metálico en el adsorbente.

El espectro IR muestra una banda de absorción en 1091.87 cm^{-1} debido al estiramiento CO, en 1380.43 cm^{-1} debido a la flexión CH, en 1654.34 cm^{-1} debido a la vibración de la flexión del grupo amino, y una banda de absorción en 3432.76 cm^{-1} debido a la vibración del alargamiento del grupo hidroxilo (–OH) (Benavente, 2008).

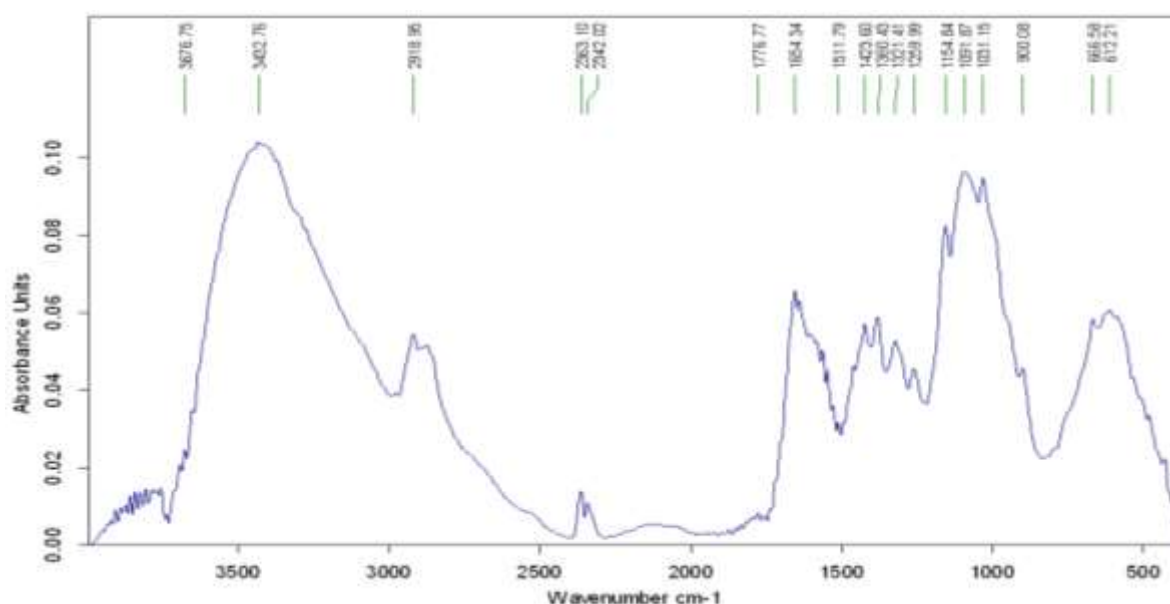


Figura 5.1 Espectro IR de Quitosano obtenido a nivel de laboratorio a partir de quitina extraída de caparazón de camarón.

5.3 Determinación del peso molecular del quitosano

El peso molecular del quitosano es un parámetro fundamental para caracterizar la calidad del quitosano. Este se determinó por viscosimetría utilizando diferentes concentraciones de la solución (ácido acético 0.1 M + cloruro de sodio 0.2 M + quitosano) y aplicando la ecuación de Mark-Houwink (Ec.4.3).

Al medir la viscosidad reducida (η_{sp}) con el viscosímetro se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 5.1. Con estos datos se obtuvo el gráfico de η_{sp}/C_2 , en función de C_2 , obteniéndose la representación de Huggins (Figura 5.2).

Tabla 5.1 Valores de viscosidad intrínseca para determinar el peso molecular.

N° de muestras	η_{sp}	C_2	η_{sp}/C_2
1	1.60	8.89E-04	1.80E+03
2	1.30	8.00E-04	1.63E+03
3	1.00	6.67E-04	1.50E+03
4	0.80	5.71E-04	1.40E+03

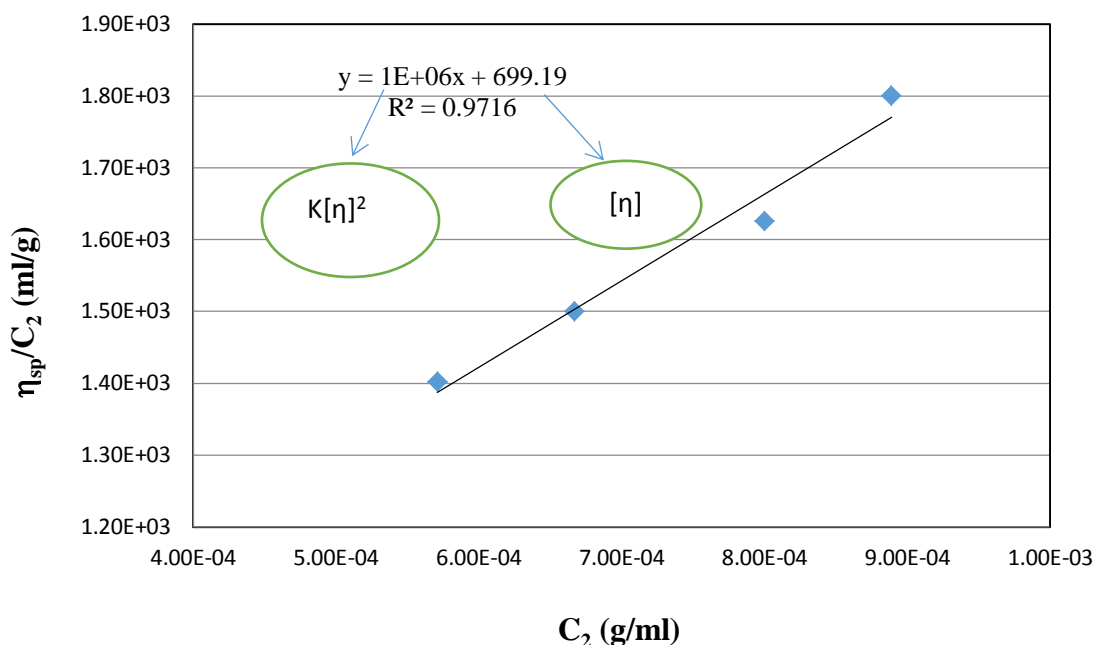


Figura 5.2 Representación de Huggins para obtener el valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$.

De acuerdo a la ecuación de la recta, representado en el gráfico de la Figura 5.2, se observó que el valor del intercepto, el cual corresponde a la viscosidad intrínseca (η), es de 699.19. Con este dato se procedió a despejar el peso molecular M de la Ec.4.3, obteniéndose el valor del peso molecular del polímero el cual fue de 1.02×10^6 g/mol.

Comparando este dato con el encontrado por Parada et al. (2004), se observa que estos fueron bastantes similares. Estos autores reportaron un peso molecular para el quitosano de 1.25×10^6 g/mol, utilizando el mismo método.

5.4 Cinética de adsorción de mercurio

Para estudiar el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción de mercurio (II) en quitosano se aplicaron los modelos de Pseudo-primero orden y Pseudo-segundo orden. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones del ion (20, 50 y 100 ppb), diferentes masas del adsorbente (2 y 5 g), a una velocidad de agitación de 450 rpm y en un tiempo de 8 horas.

En el Apéndice A.2.1 se muestran los resultados obtenidos conforme a los parámetros utilizados para la adsorción del ion mercurio (II) en el quitosano. A continuación se detallan los resultados y su discusión.

5.4.1 Cinética de adsorción de 20 ppb mercurio en sistema batch

Estos experimentos se llevaron a cabo a diferente masa de adsorbente (2 y 5 g), a una velocidad de agitación de 450 rpm y en un tiempo de 8 horas. A los datos obtenidos (Tabla A.2.1 y A.2.2, del Apéndice A.2) se le aplicaron los modelos de pseudo-primero orden (Ec.3.6) y pseudo-segundo orden (Ec.3.7), utilizando el programa Excel. En la Figura 5.3 y 5.4 se observa la tendencia de los resultados.

La determinación del mejor ajuste de los modelos propuestos a los datos experimentales se basó en el Coeficiente de correlación (R^2), el cual indica la calidad del modelo para replicar los resultados, y la proporción de variación de los resultados que puede explicarse por el modelo.

Bajo las condiciones de trabajo utilizadas, los gráficos de la Figura 5.3 y 5.4 muestran que los R^2 para el modelo de pseudo-primero orden son mucho más bajos que los valores de R^2 para el modelo de pseudo-segundo orden, los cuales tienen valores cercanos a la unidad. Esto indica que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden que al modelo de primer orden.

Lo expresado en el párrafo anterior demuestra que el mecanismo controlante en la reacción global del proceso de adsorción de Hg (II) en el quitosano es la adsorción del ion metálico en la superficie del adsorbente.

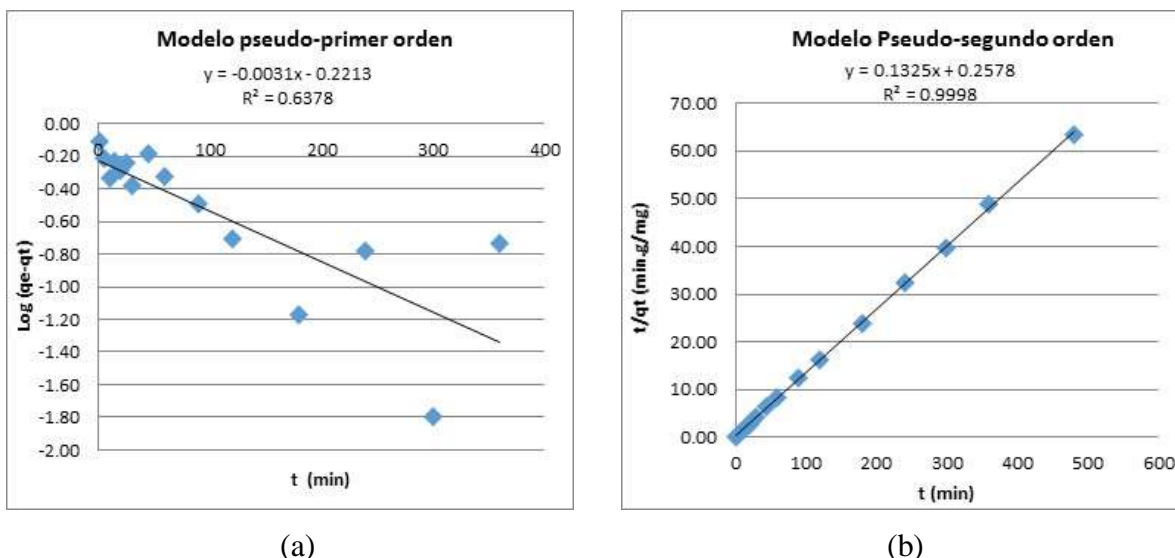


Figura 5.3. Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 20 ppb del ion en 2 g del adsorbente.

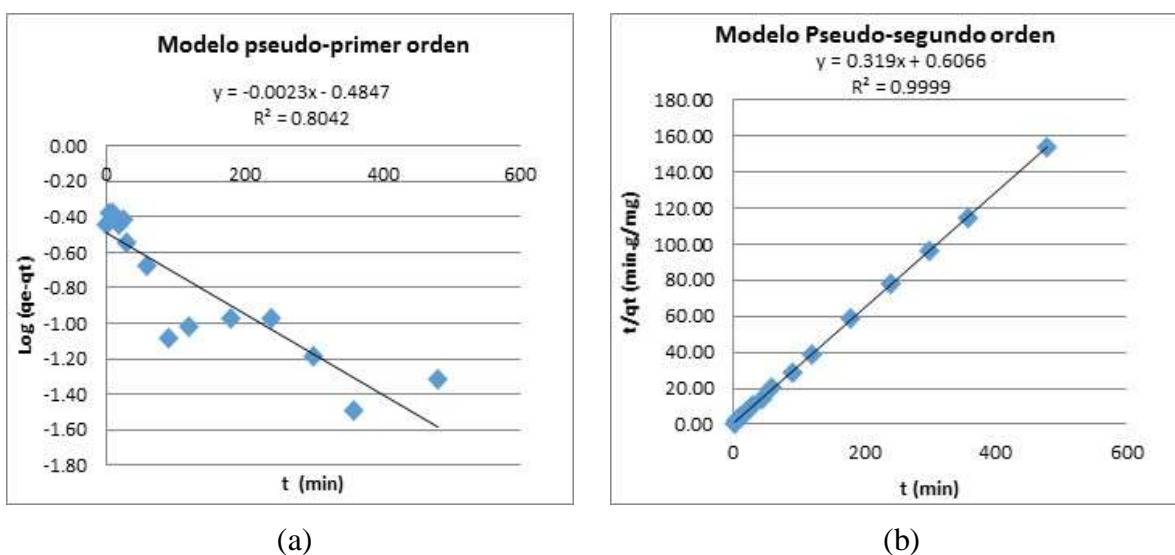


Figura 5.4. Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 20 ppb del ion en 5 g del adsorbente.

5.4.2 Cinética de adsorción de 50 ppb mercurio en sistema batch

Las condiciones experimentales fueron: diferente masa de adsorbente 2 y 5 g, velocidad de agitación de 450 rpm y un tiempo de 8 horas. Los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden fueron aplicados a los datos obtenidos (Tabla A.2.3 y A.2.4, del Apéndice A.2) usando el programa Excel. Las Figura 5.5 y 5.6 muestran la tendencia de los resultados.

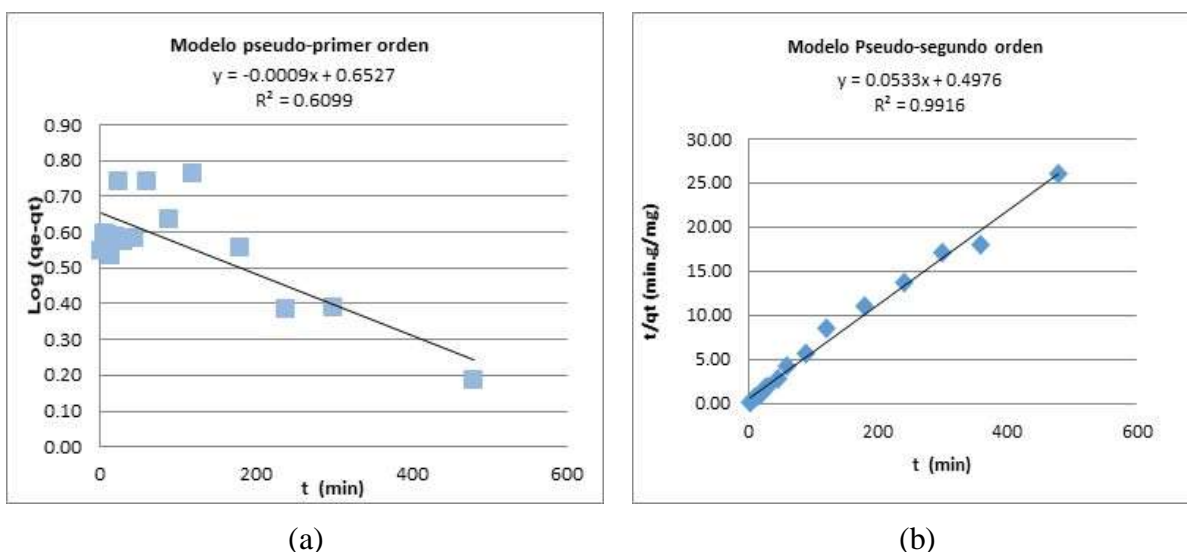


Figura 5.5. Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 50 ppb del ion en 2 g del adsorbente.

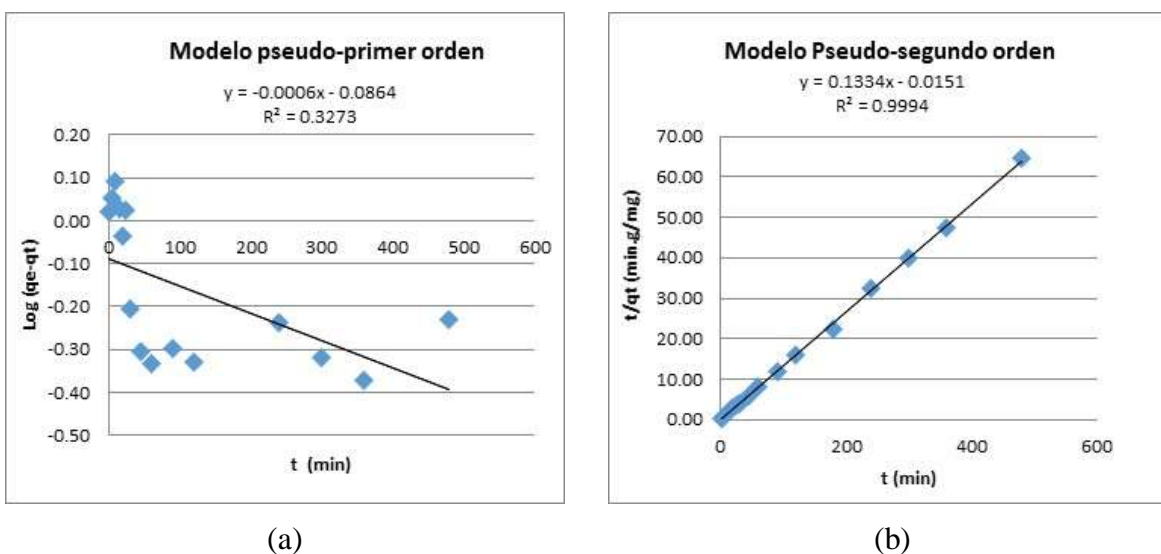


Figura 5.6. Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 50 ppb del ion en 5 g del adsorbente.

En los gráficos de la Figura 5.5 y 5.6 se muestra que, bajo las condiciones de trabajo utilizadas, los R^2 para el modelo de pseudo-primer orden son mucho más bajos que los valores de R^2 para el modelo de pseudo-segundo orden, cuyos valores se acercan a la unidad. Esto indica que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden.

5.4.3 Cinética de adsorción de 100 ppb mercurio en sistema batch

Estos experimentos se llevaron a cabo a diferente masa de absorbente 2 y 5 g, a una velocidad de agitación de 450 rpm y en un tiempo de 8 horas. A los datos obtenidos se le aplicaron los modelos de pseudo-primer orden (Ec.3.6) y pseudo-segundo orden (Ec.3.7), usando el programa Excel. En la Figura 5.7 y 5.8 se muestran la tendencia de los resultados.

Los gráficos de la Figura 5.7 y 5.8 indican que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden que al modelo de primer orden bajo estas condiciones de trabajo, con un valor de R^2 cercano a la unidad. La cinética de adsorción descrita por el modelo de pseudo segundo orden representa la quimisorción entre el adsorbato-adsorbente en una monocapa en la superficie. La quimisorción o adsorción química es la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie.

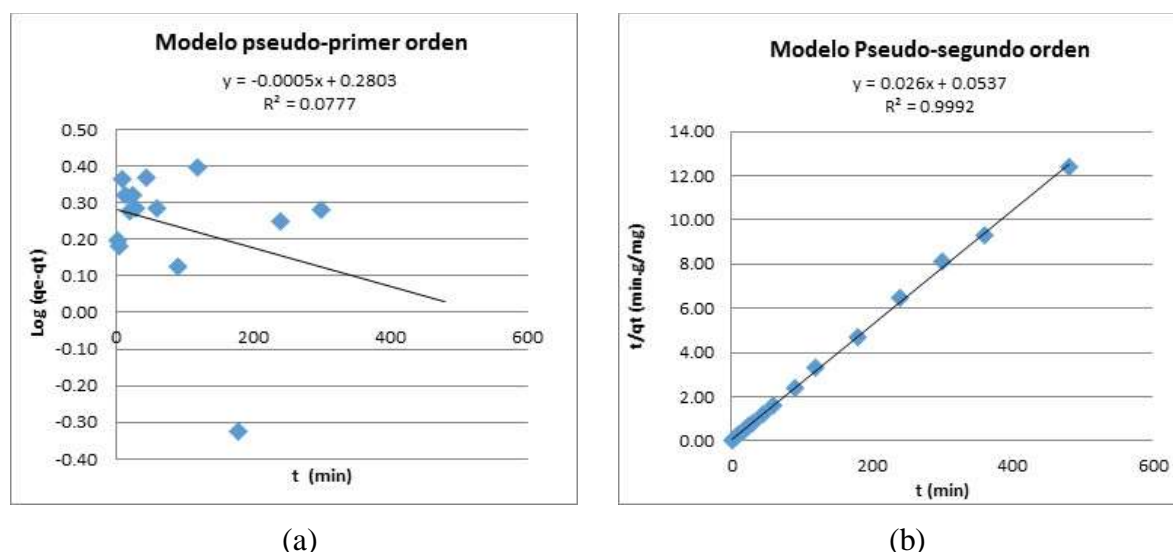


Figura 5.7. Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 100 ppb del ion en 2 g del adsorbente.

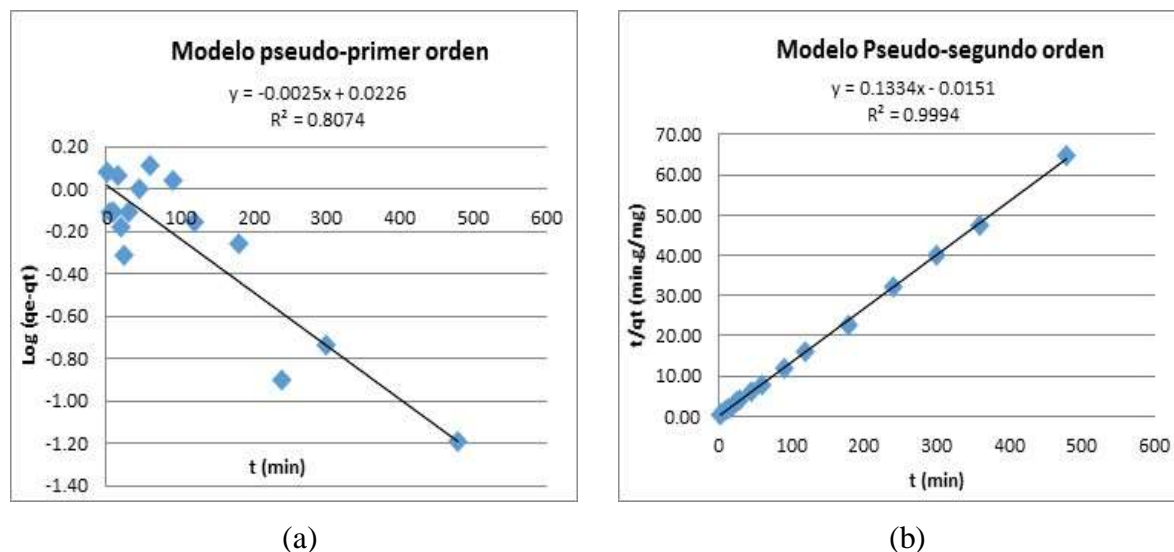


Figura 5.8. Gráfico de los resultados de los modelos de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo segundo orden para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a una concentración de 100 ppb del ion en 5 g del adsorbente.

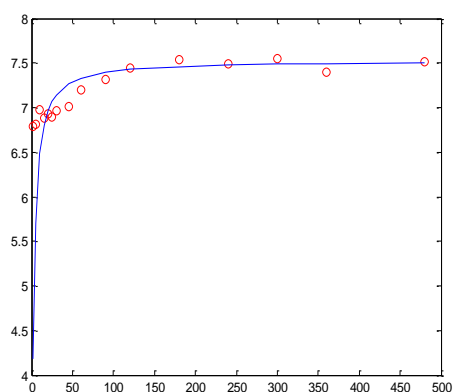
En general se observó que al comparar las concentraciones iniciales del ion Hg (II) 20, 50 y 100 ppb y a una masa de 2g se adsorbe mayor cantidad del ion metálico en las mayores concentraciones (50 y 100 ppb).

En el caso de utilizar las mismas concentraciones iniciales pero con una mayor masa del adsorbente, es decir 5g, se corroboró que existe mayor efectividad en el porcentaje de adsorción bajo estas condiciones; lo cual indica, que a mayor concentración del ion Hg (II) y mayor masa del adsorbente se obtiene un porcentaje de adsorción mayor que al utilizar menores concentraciones iniciales y menor masa de adsorbente.

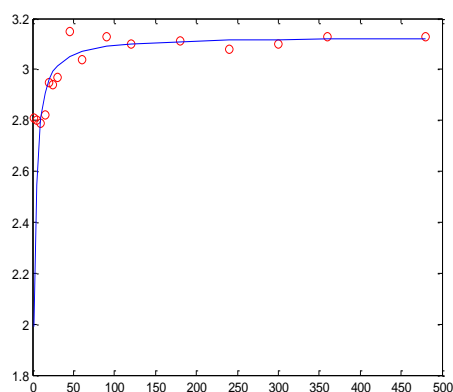
En resumen, la aplicación de los modelos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden mostró que, independientemente de la concentración inicial del ion metálico y la masa de quitosano utilizada, el mecanismo controlante en la reacción global del proceso de adsorción de Hg (II) en el quitosano es la adsorción del ion metálico en la superficie del adsorbente.

Con el objetivo de verificar el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto, se evaluaron estos datos utilizando el programa Matlab. La descripción del programa está descrito en el Apéndice B.1. En la Figura 5.9 se presentan los gráficos obtenidos al aplicar el programa Matlab a los datos experimentales. En estos gráficos se puede observar el buen ajuste de los datos experimentales en los modelos de pseudo segundo orden.

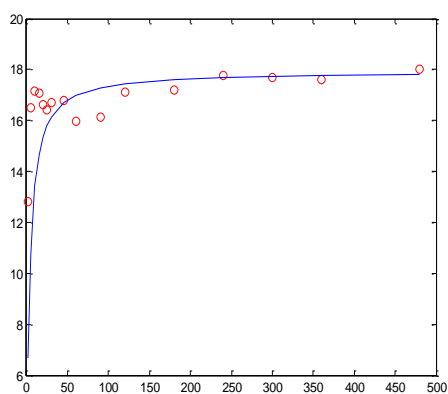
En la Tabla 5.2 se indican los porcentajes de adsorción y los coeficientes de correlación (R^2) para los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Así también, se muestran los parámetros de la Capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y la Constante de velocidad de adsorción (K_2) para el modelo de pseudo segundo orden de acuerdo a las condiciones de trabajo empleadas en este estudio.



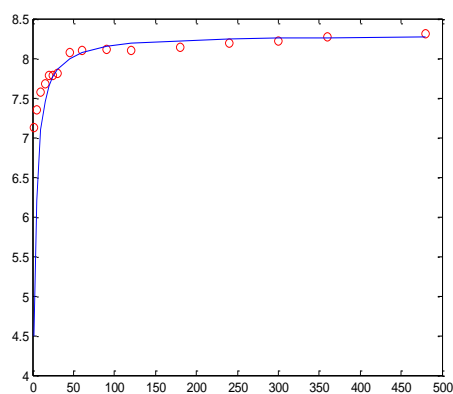
(a) 20 ppb y 2 g de adsorbente.



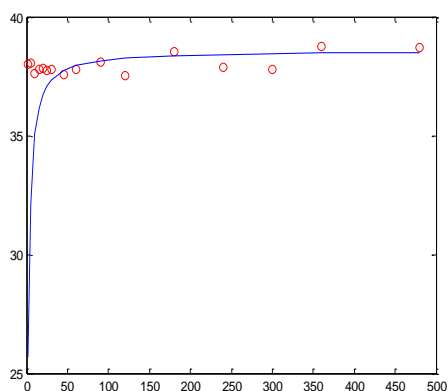
(b) 20 ppb y 5 g de adsorbente.



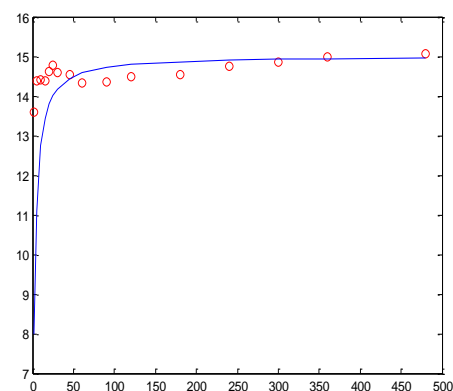
(c) 50 ppb y 2 g de adsorbente.



(d) 50 ppb y 5 g de adsorbente.



(e) 100 ppb y 2 g de adsorbente.



(f) 100 ppb y 5 g de adsorbente.

Figura 5.9. Resultados del modelo de pseudo segundo orden, aplicando el programa Matlab, para la cinética de adsorción de Hg (II) en quitosano, a diferentes concentraciones y diferente masa del adsorbente graficando t/q_t (min.g/mg) Vs t (min).

Tabla 5.2 Porcentaje de adsorción y parámetros de los modelos Cinéticos de adsorción del ion mercurio en quitosano con un tamaño de partícula de 0.22-0.45 mm y una velocidad de agitación de 480 rpm.

Co (ppb)	Masa del adsorbente (g)	% Adsorción	Modelo de PPO (R ²)	Modelo de PSO (R ²)	Modelo de PSO	
					K ₂	q _e
20	2	64.90	0.6878	0.9998	0.1329	12.04
20	5	29.56	0.8042	0.9999	0.3195	3.58
50	2	77.24	0.6099	0.9916	0.0558	60.20
50	5	93.90	0.3273	0.9994	0.1205	14.08
100	2	87.48	0.0777	0.9992	0.0259	38.73
100	5	97.43	0.8074	0.9994	0.0666	26.47

Co: es la concentración inicial del ion metálico en la solución.

PPO: Pseudo primer orden.

PSO: Pseudo segundo orden.

R²: Coeficiente de correlación.

q_e: Capacidades de adsorción en el equilibrio.

K₂: Constante de velocidad de adsorción de Pseudo-Segundo Orden

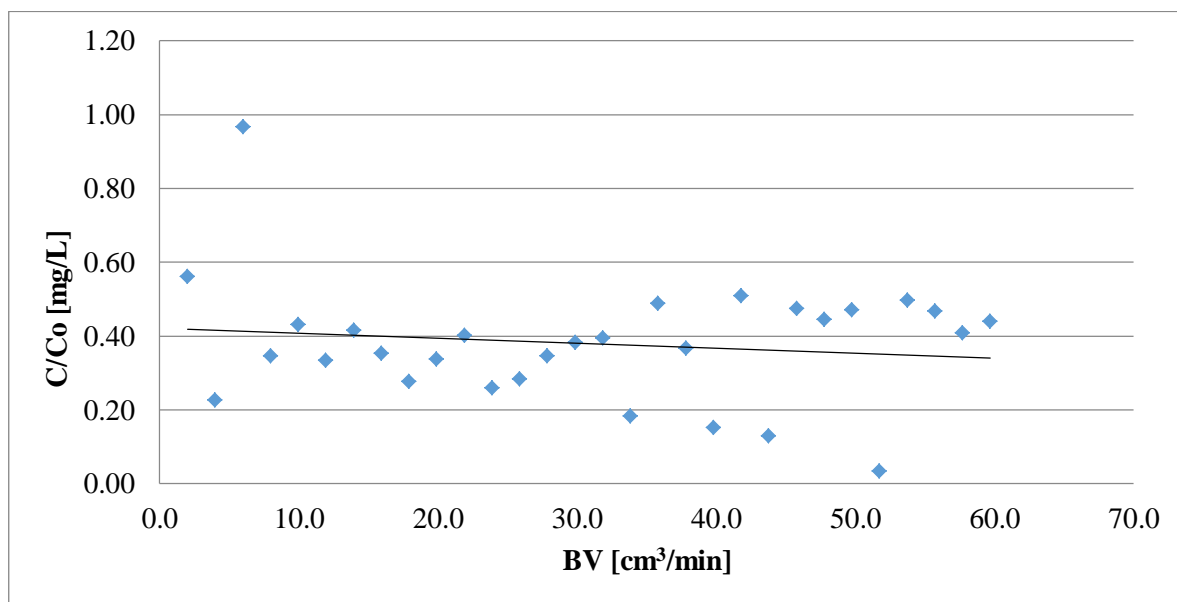
5.5 Remoción de Hg en columnas empacadas con quitosano

Para el estudio de la remoción de Hg en una columna empacada con quitosano se consideraron los siguientes parámetros: velocidad de flujo volumétrico, Q (ml/s), masa de quitosano utilizada (g), concentración inicial del ion en solución (mg/L) y el tamaño de partícula del adsorbente (mm). Con base a estudios anteriores se utilizó una velocidad de flujo volumétrico (1.1 ml/s) y concentraciones de 2 y 10 ppb respectivamente, tamaño de partícula (entre 0.22-0.45 mm) y masa de quitosano (22.50 g) (Palma-Ampié, 2014).

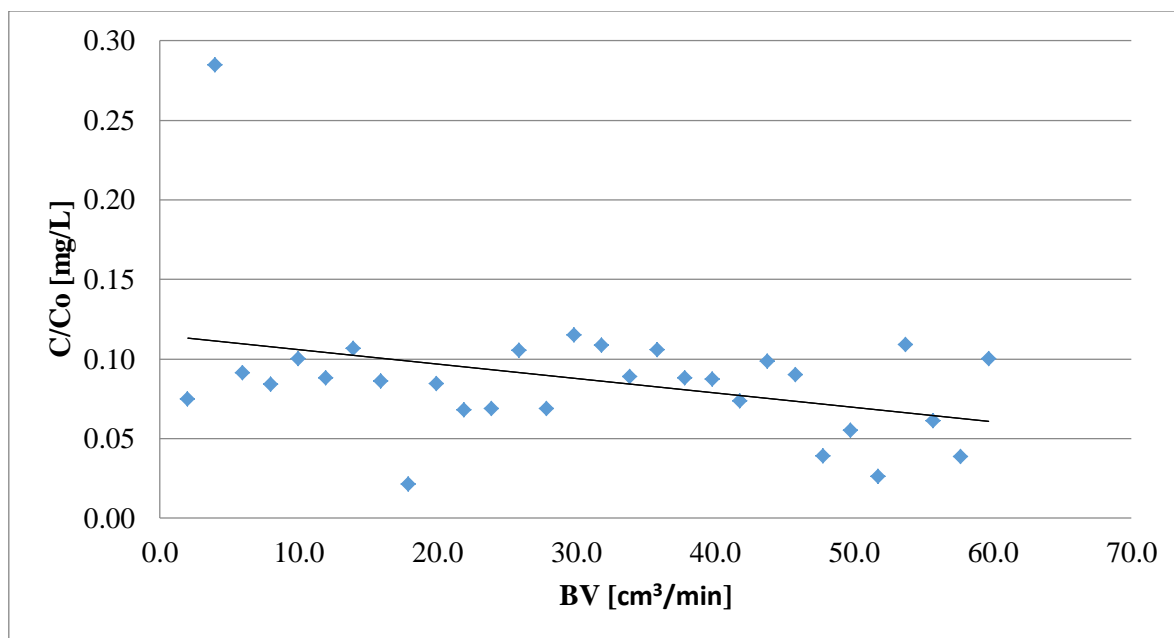
El estudio de la adsorción de iones Hg²⁺ en columnas empacadas con quitosano se llevó a cabo para evaluar la eficiencia del proceso bajo estas condiciones experimentales y su posible utilización en los procesos de tratamiento de aguas naturales y aguas residuales. Para analizar los resultados se consideró la concentración del ion Hg máxima permisible en Nicaragua establecida por el Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales (MARENA) para efluentes de aguas industriales: 0.002 mg/L. Este estudio se realizó utilizando una columna de diámetro interno de 2.7cm y una altura de 34cm.

Los resultados obtenidos de la adsorción de iones Hg²⁺ con los parámetros anteriormente señalados se detallan en las Tablas C.1, C.2, C.3 y C.4 del Apéndice C. En la Figura 5.10 se muestran los gráficos de C/Co en función del Volumen del lecho, correspondientes al proceso

de adsorción en una columna empacada con quitosano, de 10 L de una solución de Hg^{2+} a una velocidad de flujo volumétrico de 1.1 ml/s y concentraciones iniciales de 2 y 10 ppb. Donde C_0 es la concentración inicial de Hg^{2+} en la solución y C es la concentración del ion (en ppb) en un intervalo de tiempo de 5 min.



(a) Concentración del ion Hg^{2+} ($C_0 = 2$ ppb)



(b) Concentración del ion Hg^{2+} ($C_0 = 10$ ppb)

Figura 5.10 Adsorción del ion metálicos en una columna empacadas con quitosano a una velocidad de flujo de 1.1 ml/s.

El gráfico de la Figura 5.4(a) muestra una baja adsorción ($C/C_0 > 0.40$) a un volumen de lecho entre 0 y 70, y se mantiene a medida que el flujo pasa a través de la columna. Al comparar estos resultados con los de la Fig. 5.4b, donde se tienen similares condiciones experimentales pero con diferente concentración del ion metálico, se observa que se mantiene un equilibrio dinámico entre el adsorbente y la concentración del ion metálico en la disolución.

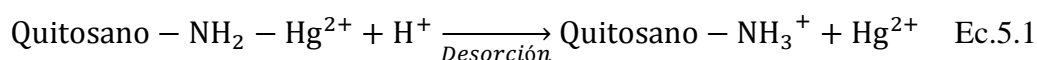
Para el caso de la remoción de los iones Hg^{2+} a una concentración de 2 ppb, independientemente de la altura de la columna, los resultados fueron significativamente iguales al usar concentraciones mayores (10 ppb).

5.6 Estudio de desorción de Mercurio y reutilización de quitosano en sistema Batch

5.6.1 Estudio de la desorción de Mercurio en quitosano

Los experimentos de desorción fueron realizados colocando 2 g de quitosano, el cual se puso en contacto con diferentes soluciones regenerantes (ver Tabla 4.6). Estos experimentos se realizaron a temperatura ambiente del laboratorio (aproximadamente 25°C), y a una velocidad de agitación de 600 rpm por un período de 4 horas. La concentración del ion metálico Hg (II) C_s (ión-ads) en el adsorbente fue determinada de acuerdo al procedimiento del ítem 4.2.6 y calculado utilizando la Ec.4.5.

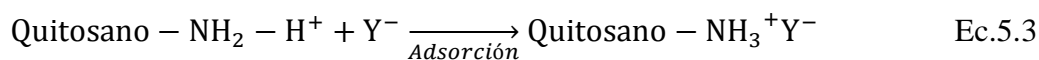
Durante la adsorción del ion metálico en el adsorbente se establece un intercambio iónico entre los iones H^+ (del grupo amino) y los iones Hg^{2+} . En el proceso inverso, es decir la desorción de los iones metálicos, el incremento en la concentración de iones H^+ en la solución, conducen a un desplazamiento de la reacción hacia la liberación de iones Hg^{2+} del adsorbente de acuerdo a la siguiente reacción (Benavente,2008):



En la Tabla 5.3 se presentan los resultados del estudio de la desorción de mercurio en quitosano. Para determinar el porcentaje de recuperación del ion Hg^{2+} del adsorbente, para el NaOH y para el NaCl, se hizo uso de la Ec.4.4.

Los resultados mostraron que el proceso de desorción tuvo mayor efectividad al utilizar NaOH (1M) como agente regenerante que el NaCl y el EDTA, indicando que este agente regenerante es un buen eluyente para recuperar los iones Hg^{2+} del adsorbente.

La mayor eficiencia de la desorción de los iones Hg^{2+} con hidróxido de sodio puede explicarse por el incremento en el pH. A pH bajo los grupos amino del quitosano están asociados con los iones de hidrógeno de acuerdo a la Ec.5.2 a partir de quitosano- NH_3 , que captura los aniones de la solución:



Cuando el pH aumenta el número de iones de hidrógeno disponibles disminuye y esto significa que hay grupos de quitosano-NH₃ para unir los aniones de mercurio. Estos aniones son liberados a las soluciones acuosas (Benavente, 2008).

Tabla 5.3. Resultados de la desorción del ion Hg (II) en quitosano usando diferentes soluciones regenerantes.

Agente Regenerantes	Concentración del Agente Regenerante (M)	Concentración final de la solución (ppb)	Concentración inicial del ion Hg (II) en el quitosano (µg/g)	Porcentaje de Recuperación (%)
Hidróxido de sodio (NaOH)	1.0	0.304	0.495	61.41
Cloruro de sodio (NaCl)	1.0	0.256	0.495	51.71
Ácido etilendiamin-tetracético (EDTA)	1.0×10^{-2}	0.00	0.495	0.00

5.6.2 Estudio de la reutilización de quitosano para la adsorción de Mercurio

En las Tabla 5.4 y 5.1.3 se presenta los resultados de la reutilización del adsorbente en los procesos de adsorción-desorción de iones Hg²⁺. Los resultados muestran que la reutilización del quitosano para los iones Hg (II) es muy buena con altos porcentajes de adsorción pero con bajos porcentajes de desorción lo que puede dar indicios de un agotamiento y deformación del adsorbente.

Tabla 5.4 Adsorción-desorción de iones Hg (II) en quitosano usando NaOH 1M como agente regenerante.

Condiciones experimentales	
C _o Hg (mg/L)	20
masa del adsorbente (g)	2
Volumen de la solución (L)	0.15
Velocidad de Agitación (rpm)	600
tiempo (h)	2
C _f Hg (mg/L)	0.041
% Adsorción	99.79
% Desorción	61

Tabla 5.5. Adsorción–desorción de iones Hg (II) en quitosano usando NaCl 1M como agente regenerante.

Condiciones experimentales	
C ₀ Hg (mg/L)	20
masa del adsorbente (g)	2
Volumen de la solución (L)	0.15
Velocidad de Agitación (rpm)	600
tiempo (h)	2
C _f Hg (mg/L)	0.137
%Adsorción	99.32
%Desorción	51

VI. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- El porcentaje de recuperación de quitina en base seca fue de 53% y de quitosano fue del 34.8% a nivel de laboratorio, con un peso molecular de 1.02×10^6 g/mol y un grado de desacetilación del 54%, el cual es bajo comparado con el grado de desacetilación que tiene el quitosano producido a nivel comercial (80 – 99%).
- La cinética de adsorción fue independiente de los parámetros evaluados durante este estudio, ya que el mecanismo controlante de la reacción no varía con las condiciones de trabajo. En todos los casos el Modelo de Pseudo Segundo Orden fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales, indicando que el paso controlante en la reacción global es la adsorción, es decir, el tiempo que tardarán en adherirse los iones de mercurio en la superficie del adsorbente y no la velocidad con que estos se transfieren.
- Todos los resultados obtenidos demuestran que para un sistema de columnas empacadas el quitosano adsorbe mejor el ión metálico mercurio a concentraciones altas que a bajas concentraciones.
- Cuanto mayor sea la concentración de los iones metálicos presentes en la solución, menor será el tiempo que tardará el quitosano en saturarse y más rápidamente llega al punto de ruptura ($C/C_0 = 0.1$).
- Los iones Hg^{2+} fueron mejor des-adsorbidos usando NaOH (1M) como agente regenerante obteniéndose un porcentaje de desorción del 61%; mientras que la utilización del NaCl (1 M) presentó un bajo porcentaje de desorción (51%) y con el EDTA no se logró la recuperación del ion metálico.
- La reutilización del quitosano para con los iones Hg (II) es muy buena con altos porcentajes de adsorción (99%).

VII. RECOMENDACIONES

Para la realización de futuros estudios relacionados a la remoción de mercurio en Quitosano, se recomienda lo siguiente:

- Realizar un estudio completo sobre los ciclos de adsorción y desorción para determinar el punto máximo de utilización del adsorbente (quitosano) hasta su agotamiento.
- Implementar un sistema de columnas en serie para optimizar el proceso de adsorción.
- Aumentar el volumen de la solución de mercurio para incrementar el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, ya que en los resultados obtenidos en la fase experimental no se llega a un punto de ruptura.
- Aplicar el estudio realizado a aguas residuales o naturales para comprobar si se logran resultados similares a los obtenidos, demostrando de esta forma la influencia que pueden tener la presencia de otros iones en la capacidad de adsorción.
- Incrementar los ciclos de desorción ya sea variando el volumen y la concentración de los agentes regenerantes para garantizar una mayor regeneración de la quitosana.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguilló E., R. Mato, C. Peniche, C. Tapia. A. Heras, J. Román, W. Arguelles, F. Goycoolea, A. Mayorga, J. Nakamatsu y A. Pastor de Abram (2004). *Quitina y Quitosano: Obtención, Caracterización y Aplicaciones*. Resultados del Proyecto CYTED IV. 14, ISBN 9972-42-659-9.

Benavente, M., A. Sjørèn y J. Martínez (2007). *Remoción de Mercurio de Efluentes Mineros por Biosorción: Un caso de Estudio en la Ciudad de La Libertad, Chontales, Nicaragua*. Nexo, Vol. 20, No. 02, pp. 47-55.

Benavente, M., (2008). *Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies*. Licentiate Thesis in Chemical Engineering, Stockholm, Sweden.

CIRA/UNAN, (2007). Centro para la Investigación en Recurso Acuáticos de Nicaragua *Contaminación por Mercurio en Nicaragua el caso de la empresa Pennwalt*.

Domszy, J. G. and F. F. Roberts, 81985). *Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan*. Makromolekulare cheme, Vol.186 (8): 1671-1677

Flores, M. y X. Barahona (2006). *Estudio de la Biosorción de Plomo (II) en quitosano*. Trabajo monográfico para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Guillespie, R., Humphreys, Baird y Robinson (1990). *Química*. Editorial Revertè S.A (1990)

Guibal, E (2004). *Interactions of metal ions whit chitosan- based Sorbents*. A Review. Separation and purification technology, vol.38, pp 43-74

Lenntech (2014). *Mercurio en línea*: <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Hg.htm>

Malafaya, P. B, G Silva, and R. L Reis (2007). *Natural-Origin polymers as Carriers and Scaffolds for Biomolecules and Cell Delivery in Tissue Engineering Applications*. Advace Drug Delivery Reviews, Vol.59: 207-233.

Matus, I. y L. Paniagua (2009). *Estudio de la Cinética de Adsorción de dos iones metálicos en Quitosana*. Trabajo monográfico para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Miretzky, P. y A. F. Cirelli (2009). *Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivates: A review*. Journal of Hazardous Materials 167, pp 10-23.

Ocampo Barrero, (2010). *Estudio de remoción de mercurio de aguas residuales provenientes de un relleno sanitario* Maestría thesis, Universidad Nacional de Colombia- Sede Manizales. http://www.bdigital.unal.edu.co/view/person/Ocampo_Barrero=3AMar=EDa_Fanny=3A=3A.html

Palma, M y L. Ampìè (2014). *Remoción de Cobre y Zinc de soluciones acuosas usando columnas empacadas con quitosano*. Trabajo monográfico para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Parada, L., Crespín, G., Miranda, R. y Katime, I. (2004). Caracterización de Quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Revista Iberoamericana de polímeros*, Vol. 5(1).

PNUMA (2010). *Programa Interorganismos para la Gestión de las Substancias Químicas Evaluación Mundial sobre Mercurio*. Publicado por el PNUMA Productos Químicos Ginebra Suiza Diciembre de 2002 Versión en español publicada en Junio 2005.

Robert E. Treybal. *Operaciones de transferencia de masa*. Segunda Edición.

Reyes, U. F., Navarro, A. E. y Llanos, B. P. (2009). Algas marinas del litoral peruano como Biosorbentes potenciales de ion Cu (II) en Tratamiento de efluentes industriales. *Rev. Soc. Quím. Perú* 75(3). Recuperado en noviembre 2015 de <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v75n3/a11v75n3.pdf>.

Rinaudo, M. (2004). Chitin and chitosan: *properties and application*. *Progress in polymer science*, Vol.31: 603-632.

Solier, P. A. Denuziere, C. Viton, and A. Domard (2001). *Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan*. *Biomacromolecules*, Vol.2: 765-772.

William Doub, G y S. William Seese (1996). *Química*. Pearson Education, Octava Edición.

Wikipedia (2014). Metal pesado. Recuperado en noviembre 2015 de http://es.wikipedia.org/wiki/Metal_pesado.

APÉNDICE A

APÉNDICE A.1:	Tabla de datos del Diseño Experimental de la cinética de adsorción de mercurio (II) en quitosano
APÉNDICE A.2:	Tabla de Resultados Experimentales de la cinética de adsorción de mercurio (II) en quitosano

Apéndice A.1: Tabla de datos del Diseño Experimental de la cinética de adsorción de mercurio (II) en quitosano

Tabla A.1.1 Diseño Experimental del estudio de la Cinética de adsorción del Mercurio (II)

No.	Concentración (ppb)	Masa del adsorbente (g)	Velocidad (rpm)	Tamaño de Partícula (mm)
1	50	5	480	0.22 – 0.45
2	100	5	480	0.22 – 0.45
3	50	2	480	0.22 – 0.45
4	20	2	480	0.22 – 0.45
5	100	2	480	0.22 – 0.45
6	100	2	480	0.22 – 0.45
7	100	5	480	0.22 – 0.45
8	20	5	480	0.22 – 0.45
9	20	5	480	0.22 – 0.45
10	50	5	480	0.22 – 0.45
11	20	2	480	0.22 – 0.45
12	50	2	480	0.22 – 0.45

APÉNDICE A.2: Tablas de Resultados Experimentales de la cinética de adsorción de mercurio (II) en quitosano

Tabla A.2.1. Resultados obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros¹: $C_0 = 20$ ppb; $V = 0.8$ L; $VA = 480$ rpm; masa de quitosano = 2g; $T_p = 0.22 - 0.45$ mm.

No.	t (min)	Experimento No. 4		Experimento No. 11		q(exp) promedio	Pseudo primer orden		Pseudo Segundo orden
		$C_{Hg(II)}$ ppb	q(exp)	$C_{Hg(II)}$ ppb	q(exp)		qe-qt	Log(qe-qt)	t/qt
1	0	20.00	0.00	20	0.00	0			
2	2	3.00	6.80	3.06	6.78	6.79	0.78	-0.10	0.29
3	5	2.57	6.97	3.37	6.65	6.81	0.76	-0.11	0.73
4	10	2.20	7.12	2.91	6.84	6.98	0.59	-0.22	1.43
5	15	2.53	6.99	3.06	6.78	6.88	0.685	-0.15	2.17
6	20	2.34	7.06	2.97	6.81	6.93	0.635	-0.19	2.88
7	25	2.49	7.00	3.03	6.79	6.89	0.675	-0.16	3.62
8	30	2.09	7.16	3.03	6.79	6.97	0.595	-0.21	4.30
9	45	2.68	6.93	2.26	7.10	7.01	0.555	-0.24	6.41
10	60	2.23	7.11	1.74	7.30	7.20	0.365	-0.42	8.32
11	90	1.85	7.26	1.53	7.39	7.32	0.245	-0.59	12.28
12	120	1.54	7.38	1.23	7.51	7.44	0.125	-0.86	16.11
13	180	1.22	7.51	1.09	7.57	7.54	0.03	-1.39	23.87
14	240	1.46	7.42	1.08	7.57	7.49	0.075	-1.07	32.02
15	300	1.09	7.56	1.16	7.54	7.55	0.02	-1.52	39.73
16	360	1.51	7.40	1.5	7.40	7.40	0.17	-0.74	48.64
17	480	1.05	7.58	1.34	7.46	7.52	0.05	-1.22	63.82

¹ Co es la concentración inicial del ion metálico; V es el volumen de la solución; VA es la velocidad de agitación y Tp es el tamaño de partícula.

Tabla A.2.2. Resultados obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros²: $C_0 = 20$ ppb/L; $V = 0.8$ L; $VA = 480$ rpm; masa de quitosano = 5g; $T_p = 0.22-0.45$ mm.

No.	t (min)	Experimento		Experimento		q(exp) promedio	Pseudo primer orden		Pseudo Segundo orden
		No. 8		No. 9			qe-qt	Log(qe-qt)	t/qt
		C _{Hg(II)} ppb	q(exp)	C _{Hg(II)} ppb	q(exp)				
1	0	20.00	0.00	20.00	0.00	0			
2	2	2.43	2.81	2.46	2.81	2.81	0.36	-0.44	0.71
3	5	2.79	2.75	2.11	2.86	2.80	0.365	-0.44	1.78
4	10	2.79	2.75	2.33	2.83	2.79	0.38	-0.42	3.58
5	15	2.62	2.78	2.13	2.86	2.82	0.35	-0.46	5.32
6	20	2.42	2.81	0.69	3.09	2.95	0.22	-0.66	6.78
7	25	2.57	2.79	0.64	3.10	2.94	0.225	-0.65	8.49
8	30	1.93	2.89	0.95	3.05	2.97	0.2	-0.70	10.10
9	45	0.16	3.17	0.42	3.13	3.15	0.02	-1.70	14.29
10	60	1.48	2.96	0.47	3.12	3.04	0.13	-0.89	19.74
11	90	0.68	3.09	0.13	3.18	3.13	0.035	-1.46	28.71
12	120	0.76	3.08	0.52	3.12	3.10	0.07	-1.15	38.71
13	180	0.83	3.07	0.29	3.15	3.11	0.06	-1.22	57.88
14	240	0.83	3.07	0.63	3.10	3.08	0.085	-1.07	77.80
15	300	0.57	3.11	0.70	3.09	3.10	0.07	-1.15	96.77
16	360	0.36	3.14	0.49	3.12	3.13	0.04	-1.40	115.02
17	480	0.46	3.13	0.44	3.13	3.13	0.04	-1.40	153.35

² Co es la concentración inicial del ion metálico; V es el volumen de la solución; VA es la velocidad de agitación y Tp es el tamaño de partícula.

Tabla A.2.3. Resultados Obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros³: $C_0 = 50$ ppb/L; $V = 0.8$ L; $VA = 480$ rpm; masa de quitosano = 2g; $T_p = 0.22-0.45$ mm.

No.	t (min)	Experimento No. 3		Experimento No. 12		q(exp) promedio	Pseudo primer orden		Pseudo Segundo orden
		$C_{Hg(II)}$ ppb	q(exp)	$C_{Hg(II)}$ ppb	q(exp)		qe-qt	Log(qe-qt)	t/qt
1	0	50.00	0.00	50.00	0.00	0.00			
2	2	18.85	12.46	17.05	13.18	12.82	5.8	0.76	0.16
3	5	9.91	16.04	7.61	16.96	16.50	2.1	0.32	0.30
4	10	9.75	16.10	4.56	18.18	17.14	1.5	0.16	0.58
5	15	8.55	16.58	5.98	17.61	17.09	1.5	0.18	0.88
6	20	9.67	16.13	7.20	17.12	16.63	2.0	0.30	1.20
7	25	9.77	16.09	8.24	16.70	16.40	2.2	0.34	1.52
8	30	9.35	16.26	7.16	17.14	16.70	1.9	0.28	1.80
9	45	9.58	16.17	6.48	17.41	16.79	1.8	0.26	2.68
10	60	10.78	15.69	9.37	16.25	15.97	2.6	0.42	3.76
11	90	10.81	15.68	8.61	16.56	16.12	2.5	0.40	5.58
12	120	9.46	16.22	5.05	17.98	17.10	1.5	0.18	7.02
13	180	8.98	16.41	5.01	18.00	17.20	1.4	0.15	10.46
14	240	6.07	17.57	5.17	17.93	17.75	0.8	-0.07	13.52
15	300	6.13	17.55	5.40	17.84	17.69	0.9	-0.04	16.95
16	360	5.01	18.00	7.05	17.18	17.59	1.0	0.01	20.47
17	480	3.83	18.47	6.08	17.57	18.02	0.6	-0.24	26.64

³ Co es la concentración inicial del ion metálico; V es el volumen de la solución; VA es la velocidad de agitación y T_p es el tamaño de partícula.

Tabla A.2.4. Resultados Obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros⁴: $C_0 = 50$ ppb; $V = 0.8$ L; $VA = 480$ rpm; masa de quitosano = 5g; $T_p = 0.22-0.45$ mm.

No.	t (min)	Experimento 1		Experimento 10		q(exp) Promedio	Pseudo primer orden		Pseudo Segundo orden
		$C_{Hg(II)}$ ppb	q(exp)	$C_{Hg(II)}$ ppb	q(exp)		qe-qt	Log(qe-qt)	t/qt
1	0	50.00	0.00	47.13	0.00	0.00			
2	2	10.00	6.40	10.70	7.86	7.13	1.2	0.07	0.3
3	5	9.04	6.55	9.29	8.14	7.35	1.0	-0.02	0.7
4	10	7.72	6.77	8.08	8.38	7.57	0.7	-0.13	1.3
5	15	6.65	6.94	7.87	8.43	7.68	0.6	-0.20	2.0
6	20	5.78	7.08	7.56	8.49	7.78	0.5	-0.28	2.6
7	25	6.59	6.95	6.92	8.62	7.78	0.5	-0.28	3.2
8	30	5.90	7.06	7.16	8.57	7.81	0.5	-0.30	3.8
9	45	3.10	7.50	6.78	8.64	8.07	0.2	-0.63	5.6
10	60	2.90	7.54	6.71	8.66	8.10	0.2	-0.67	7.4
11	90	3.16	7.50	6.42	8.72	8.11	0.2	-0.69	11.1
12	120	2.94	7.53	6.60	8.68	8.10	0.2	-0.69	14.8
13	180	3.69	7.41	5.60	8.88	8.14	0.2	-0.78	22.1
14	240	3.64	7.42	5.23	8.95	8.19	0.1	-0.90	29.3
15	300	3.01	7.52	5.42	8.92	8.22	0.1	-1.03	36.5
16	360	2.67	7.57	5.13	8.97	8.27	0.0	-1.44	43.5
17	480	2.80	7.55	4.68	9.06	8.31	0.0	-2.77	57.8

⁴ Co es la concentración inicial del ion metálico; V es el volumen de la solución; VA es la velocidad de agitación y Tp es el tamaño de partícula.

Tabla A.2.5. Resultados Obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros⁵: $C_0 = 100$ ppb; $V = 0.8$ L; $VA = 480$ rpm; masa de quitosano = 2g; $T_p = 0.22-0.45$ mm.

No.	t (min)	Experimento		Experimento		q(exp) promedio	Pseudo primer orden		Pseudo Segundo orden
		No. 5		No. 6			qe-qt	Log(qe-qt)	t/qt
		C _{Hg(II)} ppb	q(exp)	C _{Hg(II)} ppb	q(exp)				
1	0	100.00	0.00	100.00	0.00	0			
2	2	6.98	37.21	2.93	38.83	38.02	0.76	-0.12	0.05
3	5	6.85	37.26	3	38.8	38.03	0.75	-0.12	0.13
4	10	8.82	36.47	3.02	38.79	37.63	1.15	0.06	0.27
5	15	8.26	36.7	2.91	38.84	37.77	1.01	0.00	0.40
6	20	7.75	36.9	3.1	38.76	37.83	0.95	-0.02	0.53
7	25	8.28	36.69	2.99	38.8	37.75	1.035	0.01	0.66
8	30	7.86	36.86	3.2	38.72	37.79	0.99	0.00	0.79
9	45	8.89	36.44	3.2	38.72	37.58	1.2	0.08	1.20
10	60	7.84	36.86	3.21	38.72	37.79	0.99	0.00	1.59
11	90	6.39	37.44	3.22	38.71	38.08	0.705	-0.15	2.36
12	120	9.26	36.3	3.14	38.74	37.52	1.26	0.10	3.20
13	180	4.22	38.31	3.19	38.72	38.52	0.265	-0.58	4.67
14	240	7.46	37.02	3.19	38.72	37.87	0.91	-0.04	6.34
15	300	7.83	36.87	3.2	38.72	37.80	0.985	-0.01	7.94
16	360	3.04	38.78	3.11	38.76	38.77	0.01	-2.00	9.29
17	480	3.16	38.74	3.24	38.7	38.72	0.06	-1.22	12.40

⁵ Co es la concentración inicial del ion metálico; V es el volumen de la solución; VA es la velocidad de agitación y T_p es el tamaño de partícula.

Tabla A.2.6. Resultados Obtenidos para la adsorción de mercurio (II). Parámetros⁶: $C_0 = 100$ ppb; $V = 0.8$ L; $VA = 480$ rpm; masa de quitosano = 5g; $T_p = 0.22-0.45$ mm.

No.	t (min)	Experimento		Experimento		q(exp) promedio	Pseudo primer orden		Pseudo Segundo orden
		No. 2		No. 7			qe-qt	Log(qe-qt)	t/qt
		C _{Hg(II)} ppb	q(exp)	C _{Hg(II)} ppb	q(exp)				
1	0	100.00	0.00	100.00	0.00	0			
2	2	11.99	14.08	18.22	13.08	13.58	1.7	0.23	0.15
3	5	9.37	14.5	11.01	14.24	14.37	0.91	-0.04	0.35
4	10	9.33	14.51	10.61	14.3	14.41	0.875	-0.06	0.69
5	15	11.71	14.13	8.76	14.6	14.37	0.915	-0.04	1.04
6	20	8.6	14.62	8.6	14.62	14.62	0.66	-0.18	1.37
7	25	7.52	14.8	7.89	14.74	14.77	0.51	-0.29	1.69
8	30	9.33	14.51	8.23	14.68	14.60	0.685	-0.16	2.06
9	45	10.75	14.28	7.53	14.8	14.54	0.74	-0.13	3.09
10	60	12.58	13.99	8.34	14.67	14.33	0.95	-0.02	4.19
11	90	11.31	14.19	9.23	14.52	14.36	0.925	-0.03	6.27
12	120	8.82	14.59	9.91	14.41	14.50	0.78	-0.11	8.28
13	180	7.94	14.73	10.44	14.33	14.53	0.75	-0.12	12.39
14	240	5.27	15.16	10.36	14.34	14.75	0.53	-0.28	16.27
15	300	5.62	15.1	8.84	14.59	14.85	0.435	-0.36	20.21
16	360	4.48	15.28	8.26	14.68	14.98	0.3	-0.52	24.03
17	480	4.88	15.22	6.81	14.91	15.07	0.215	-0.67	31.86

⁶ Co es la concentración inicial del ion metálico; V es el volumen de la solución; VA es la velocidad de agitación y T_p es el tamaño de partícula.

APÉNDICE B

APÉNDICE

B.1:

Optimización no lineal para datos experimentales del modelo de pseudo segundo Orden (Software Matlab)

B.1 Optimización no lineal para datos experimentales del Modelo de Pseudo Segundo Orden (Programa de MatLab)

```
function cinética

clc;
% minimisation
global tim qt
tim=[2 5 10 15 20 25 30 45 60 90 120 180 240 300 360 480 ];
qt=[6.79 6.81 6.98 6.88 6.93 6.89 6.97 7.01 7.20 7.32 7.44 7.54 7.49 7.55
7.40 7.52];
[tim' qt']
x= fminsearch(@funp,[7 5]);

function f = funp(x)
    %global tim qt
    sum=0;
    for i=1:length(tim)
        z = tim(i)-(x(1)*x(2)^2*qt(i))-(x(2)*tim(i)*qt(i));
        sum = sum + z*z;
    end
    f = sum;
end

x
for i=1:length(tim)
    zz(i) = tim(i)/(x(2)*(x(1)*x(2)+tim(i)));
end
plot(tim,qt,'ro',tim,zz,'-b')
end
```

APÉNDICE C

APÉNDICE

C.1:

Resultados obtenidos de la adsorción de iones Hg^{2+} en columnas empacadas con quitosano

C.1 Resultados de la adsorción de Hg (II) en 10 L de una solución a una concentración de 2 mg/L, en una columna empacada con quitosano, a un flujo volumétrico de 1.1 ml/s, y una temperatura de 25 ± 2 °C.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración ion Hg^{2+} (ppb)	C/Co	V_F (L)	BV
1	5	1.123	0.56	0.3	2.0
2	10	0.452	0.23	0.7	4.0
3	15	1.936	0.97	1.0	6.0
4	20	0.693	0.35	1.3	8.0
5	25	0.864	0.43	1.7	9.9
6	30	0.669	0.33	2.0	11.9
7	35	0.833	0.42	2.3	13.9
8	40	0.708	0.35	2.6	15.9
9	45	0.555	0.28	3.0	17.9
10	50	0.677	0.34	3.3	19.9
11	55	0.805	0.40	3.6	21.9
12	60	0.521	0.26	4.0	23.9
13	65	0.569	0.28	4.3	25.9
14	70	0.694	0.35	4.6	27.9
15	75	0.765	0.38	5.0	29.8
16	80	0.790	0.40	5.3	31.8
17	85	0.367	0.18	5.6	33.8
18	90	0.976	0.49	5.9	35.8
19	95	0.736	0.37	6.3	37.8
20	100	0.304	0.15	6.6	39.8
21	105	1.018	0.51	6.9	41.8
22	110	0.258	0.13	7.3	43.8
23	115	0.950	0.48	7.6	45.8
24	120	0.889	0.44	7.9	47.8
25	125	0.944	0.47	8.3	49.7
26	130	0.070	0.04	8.6	51.7
27	135	0.995	0.50	8.9	53.7
28	140	0.937	0.47	9.2	55.7
29	145	0.819	0.41	9.6	57.7
30	150	0.881	0.44	9.9	59.7

C.2 Resultados de la adsorción de Hg (II) en 10 L de una solución a una concentración de 2 mg/L, en una columna empacada con quitosano, a un flujo volumétrico de 1.1 ml/s, y una temperatura de 25 ± 2 °C.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración ion Hg^{2+} (ppb)	C/Co	V_F (L)	BV
1	5	1.123	0.56	0.3	5.0
2	10	0.452	0.23	0.7	10.1
3	15	1.936	0.97	1.0	15.1
4	20	0.693	0.35	1.3	20.1
5	25	0.864	0.43	1.7	25.1
6	30	0.669	0.33	2.0	30.2
7	35	0.833	0.42	2.3	35.2
8	40	0.708	0.35	2.6	40.2
9	45	0.555	0.28	3.0	45.3
10	50	0.677	0.34	3.3	50.3
11	55	0.805	0.40	3.6	55.3
12	60	0.521	0.26	4.0	60.3
13	65	0.569	0.28	4.3	65.4
14	70	0.694	0.35	4.6	70.4
15	75	0.765	0.38	5.0	75.4
16	80	0.790	0.40	5.3	80.4
17	85	0.367	0.18	5.6	85.5
18	90	0.976	0.49	5.9	90.5
19	95	0.736	0.37	6.3	95.5
20	100	0.304	0.15	6.6	100.6
21	105	1.018	0.51	6.9	105.6
22	110	0.258	0.13	7.3	110.6
23	115	0.950	0.48	7.6	115.6
24	120	0.889	0.44	7.9	120.7
25	125	0.944	0.47	8.3	125.7
26	130	0.070	0.04	8.6	130.7
27	135	0.995	0.50	8.9	135.8
28	140	0.937	0.47	9.2	140.8
29	145	0.819	0.41	9.6	145.8
30	150	0.881	0.44	9.9	150.8

C.3 Resultados de la adsorción de Hg (II) en 10 L de una solución a una concentración de 10 mg/L, en una columna empacada con quitosano, a un flujo volumétrico de 1.1 ml/s, y una temperatura de 25 ± 2 °C.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración ion Hg^{2+} (ppb)	C/Co	V_F (L)	BV
1	5	0.748	0.07	0.3	2.0
2	10	2.847	0.28	0.7	4.0
3	15	0.912	0.09	1.0	6.0
4	20	0.841	0.08	1.3	8.0
5	25	1.002	0.10	1.7	9.9
6	30	0.879	0.09	2.0	11.9
7	35	1.063	0.11	2.3	13.9
8	40	0.859	0.09	2.6	15.9
9	45	0.212	0.02	3.0	17.9
10	50	0.842	0.08	3.3	19.9
11	55	0.680	0.07	3.6	21.9
12	60	0.687	0.07	4.0	23.9
13	65	1.051	0.11	4.3	25.9
14	70	0.688	0.07	4.6	27.9
15	75	1.148	0.11	5.0	29.8
16	80	1.086	0.11	5.3	31.8
17	85	0.889	0.09	5.6	33.8
18	90	1.055	0.11	5.9	35.8
19	95	0.880	0.09	6.3	37.8
20	100	0.873	0.09	6.6	39.8
21	105	0.735	0.07	6.9	41.8
22	110	0.983	0.10	7.3	43.8
23	115	0.900	0.09	7.6	45.8
24	120	0.390	0.04	7.9	47.8
25	125	0.550	0.06	8.3	49.7
26	130	0.261	0.03	8.6	51.7
27	135	1.089	0.11	8.9	53.7
28	140	0.612	0.06	9.2	55.7
29	145	0.387	0.04	9.6	57.7
30	150	1.001	0.10	9.9	59.7

C.4 Resultados de la adsorción de Hg (II) en 10 L de una solución a una concentración de 10 mg/L, en una columna empacada con quitosano, a un flujo volumétrico de 1.1 ml/s, y una temperatura de 25 ± 2 °C.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración ion Hg^{2+} (ppb)	C/Co	V_F (L)	BV
1	5	1.123	0.11	0.3	2.0
2	10	0.452	0.05	0.7	4.0
3	15	1.936	0.19	1.0	6.0
4	20	0.693	0.07	1.3	8.0
5	25	0.864	0.09	1.7	9.9
6	30	0.669	0.07	2.0	11.9
7	35	0.833	0.08	2.3	13.9
8	40	0.708	0.07	2.6	15.9
9	45	0.555	0.06	3.0	17.9
10	50	0.677	0.07	3.3	19.9
11	55	0.805	0.08	3.6	21.9
12	60	0.521	0.05	4.0	23.9
13	65	0.569	0.06	4.3	25.9
14	70	0.694	0.07	4.6	27.9
15	75	0.765	0.08	5.0	29.8
16	80	0.790	0.08	5.3	31.8
17	85	0.367	0.04	5.6	33.8
18	90	0.976	0.10	5.9	35.8
19	95	0.736	0.07	6.3	37.8
20	100	0.304	0.03	6.6	39.8
21	105	1.018	0.10	6.9	41.8
22	110	0.258	0.03	7.3	43.8
23	115	0.950	0.10	7.6	45.8
24	120	0.889	0.09	7.9	47.8
25	125	0.944	0.09	8.3	49.8
26	130	0.070	0.01	8.6	51.7
27	135	0.995	0.10	8.9	53.7
28	140	0.937	0.09	9.2	55.7
29	145	0.819	0.08	9.6	57.7
30	150	0.881	0.09	9.9	59.7

APÉNDICE D

APÉNDICE

Método de análisis

D.1

Determinación de mercurio por Espectrometría de Absorción Atómica (Técnica de vapor frío en soluciones acuosas)

D.2

Determinación de la viscosidad

D.1 Determinación de mercurio por Espectrometría de Absorción Atómica (Técnica de vapor frío en soluciones acuosas)

Todas las soluciones serán preparadas con mucho cuidado, utilizando los equipos y utensilios de laboratorio adecuado y bien lavados con ácidos minerales y agua desionizada, para evitar la contaminación de los materiales y la alteración de los resultados que se pretenden obtener.

1. Discusión General

El método vapor frío incrementa la sensibilidad en la técnica de adsorción atómica para el mercurio. El método de cloruro estañoso (SnCl_2), hace reaccionar al elemento a analizar en una solución ácida para formar mercurio elemental.

2. Equipos y Materiales

- Equipo de adsorción atómica marca GBC, modelo 932 plus.
- Generador de vapor frío marca GBC, modelo HG3000.
- balones de 50ml para estándares y muestras

3. Reactivos

- **Solución de SnCl_2** : para 500 ml de solución, pesar 50g de SnCl_2 dihidratado en un beaker de 200 ml. Añadir 100ml de HCl concentrado, grado reactivo y calentar hasta que la solución este clara. Enfriar y transferir cuantitativamente la mezcla a un frasco volumétrico de 500 ml. Aforar a la marca.
- **Ácido clorhídrico 3M**: 500 ml de HCl 3 M.
- **1000 mg/L de mercurio**: solución estándar de nitrato de mercurio.

4. Procedimiento

Preparación de la muestra para la determinación de Mercurio: La sensibilidad y la reproducibilidad de las determinaciones del mercurio se mejoran si la muestra se acidifica con HCl concentrado por lo menos una solución del 30% v/v (muela aproximadamente 3).

La Tabla D.1 representan las condiciones que se debe cumplir en el equipo para una correcta operación.

Tabla D.1. Condiciones de operación

<i>PARÁMETRO</i>	Mercurio
Longitud de onda	253.7 nm
Bandpass	0.5 nm
Corriente de lámpara	4.0 mA
Condiciones del análisis	SIN LLAMA

D.2 Determinación de la viscosidad

Para la medición de la viscosidad del quitosano se utilizó el viscosímetro CANNON 2020 para ello se prepararon diferentes soluciones en un beaker con un volumen de aproximadamente 250 ml.

El procedimiento fue el siguiente: Se seleccionó una aguja (dependiendo de la consistencia de las soluciones), ya que las soluciones eran poco viscosas se seleccionó la aguja número 61 y se acopló al viscosímetro. Cuando la aguja fue fijada al viscosímetro, este fue nivelado y se posicionó el beaker hasta que el nivel del fluido estuvo ubicado en la ranura de inmersión de la aguja, seguidamente se seleccionó una velocidad y se espera el tiempo que sea necesario hasta que se establezca la lectura de la viscosidad (para mayor eficacia en las lecturas se deben evitar que estén por debajo del 10%)

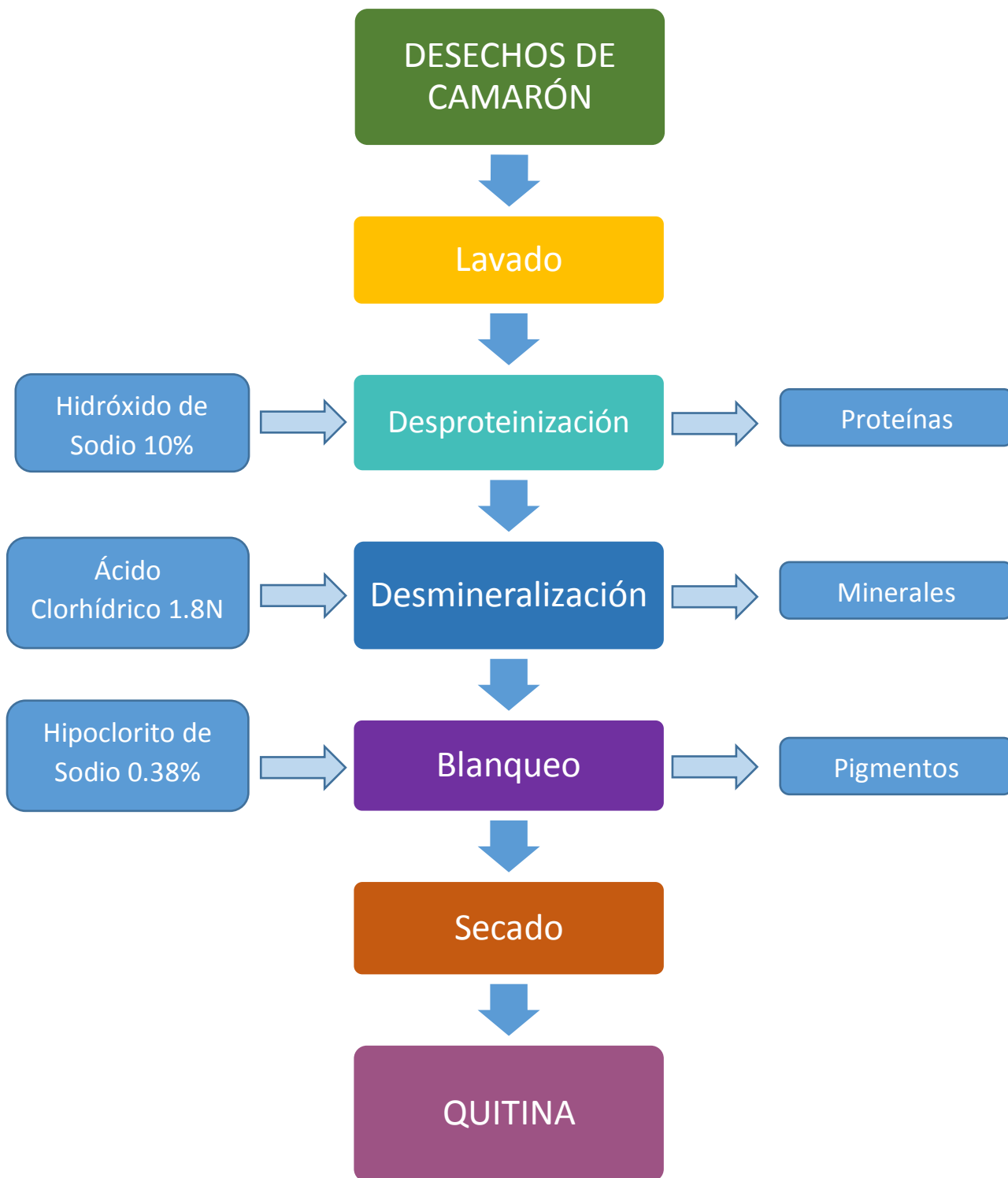


Fig. D.2.1 Viscosímetro CANNON 2020

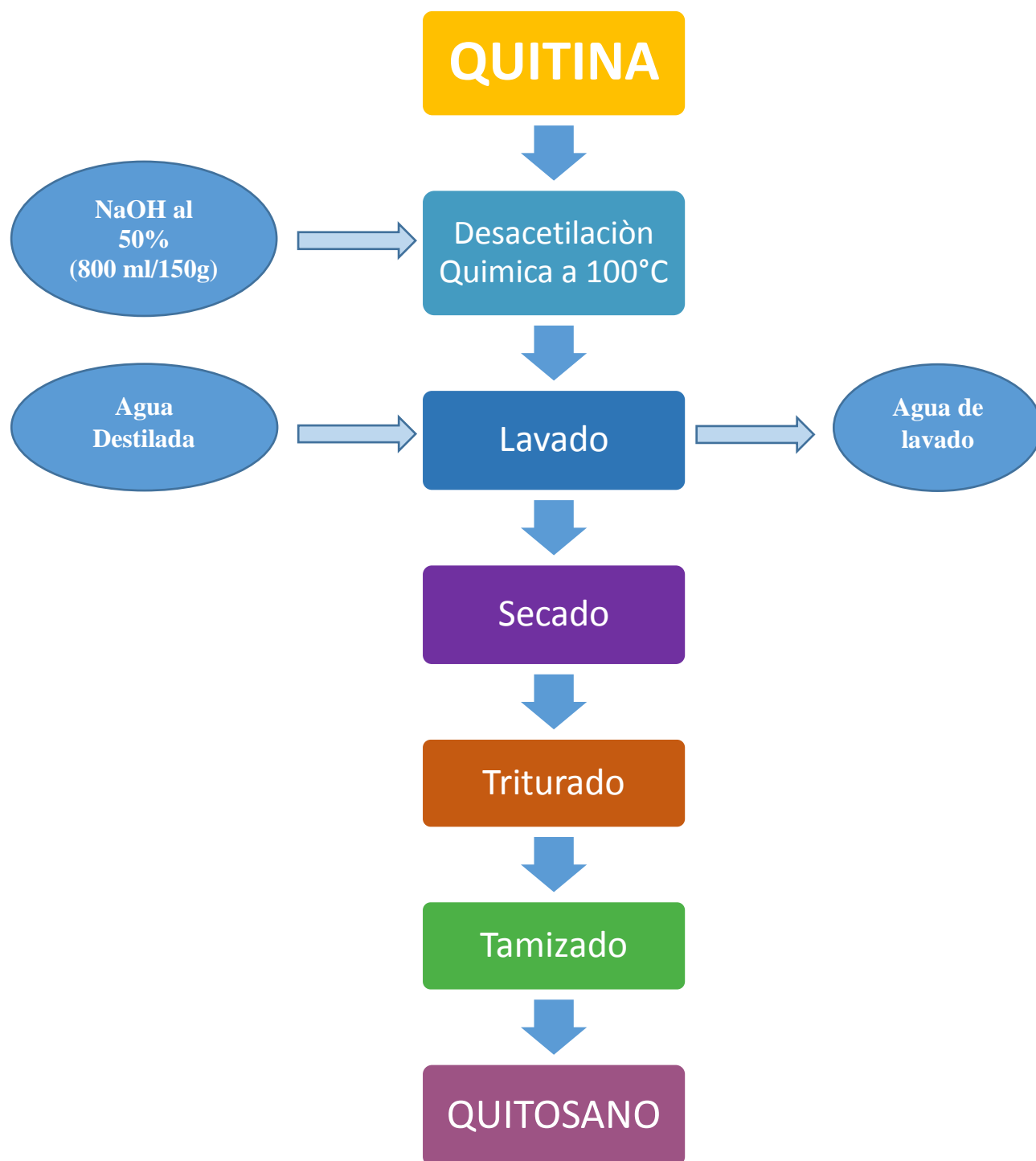
ANEXOS

<u>ANEXO</u>	Diagrama de flujo del proceso de
A.1:	obtención de quitina
<u>ANEXO</u>	Diagrama de flujo del proceso de
A.2	obtención de quitosano a partir de
	quitina
<u>ANEXO</u>	Cálculo del volumen de lecho (BV)
A.3	

AnexoA.1 Diagrama de flujo del proceso de obtención de quitina



Anexo A.2 Diagrama de flujo del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina.



Anexo A.3 Cálculo del volumen de lecho (BV) en columnas empacadas con quitosano

Para poder determinar el volumen del lecho primeramente se calculó la densidad promedio del adsorbente, por lo cual, se midió de manera aleatoria quitosano en una probeta (30, 60, 90 y 120 cm³), posteriormente se pesó el quitosano previamente medido y haciendo uso de la ecuación Ec. A.3.1 se obtiene la densidad promedio; Los datos se reflejan en la siguiente tabla:

TABLA A.3.1 Densidad promedio del adsorbente

Nº	Volumen (cm ³)	masa (g)	Densidad (g cm ⁻³)	Densidad (Kg m ⁻³)
1	30	4.6000	0.1533	153.3333
2	60	9.0000	0.1500	150.0000
3	90	13.4000	0.1489	148.8889
4	120	18.5000	0.1542	154.1667
		Total:	<u>0.1516</u>	<u>151.5972</u>

Para determinar el Volumen de la columna se utilizó la Ec.A.3.2 y finalmente haciendo uso de la Ec. A.3.3 se obtuvo el volumen del adsorbente el cual fue de 165.83 cm³.

masa (g) = 25.14

V_R (cm³) = 165.83

V_{columna} (cm³) = 194.67

D(cm) = 2.7

H(cm) = 34

Densidad = masa/volumen Ec. A.3.1

V_c = Pi * D²*H/4 Ec.A.3.2

V_R = masa/densidad Ec. A.3.3